

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année 1931-1932. — N° 16

RECHERCHES
SUR
L'ACTIVITÉ DES POUDRES DE MOUTARDE

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Mai 1932

PAR
ANDRÉ GARBIT
Pharmacien

Jury { MM. GORIS, *Président*.
PERROT, *Professeur*.
REGNIER, *Agrégé*

MARSEILLE
SOCIÉTÉ ANONYME DU SÉMAPHORE DE MARSEILLE
(ANCIENNE MAISON BARLATIER)
17-19, Rue Venture

1932

RECHERCHES
SUR L'ACTIVITÉ DES POUDRES DE MOUTARDE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932. — N° 16

RECHERCHES
SUR
L'ACTIVITÉ DES POUDRES DE MOUTARDE

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Mai 1932

PAR

ANDRÉ GARBIT

Pharmacien

Jury { MM. GORIS, *Président.*
PERROT, *Professeur.*
REGNIER, *Agrégé*

MARSEILLE

SOCIÉTÉ ANONYME DU SÉMAPHORE DE MARSEILLE

(ANCIENNE MAISON BARLATIER)

17-19, Rue Venture

1932

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUERIN, doyen, *, ☉ I ; P. LEBEAU, assesseur, O *, ☉ I.

G. DURSANT, secrétaire, *, ☉ I.

Professeurs

MM. GUERIN, *, ☉ I.	Botanique générale.
BEHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, ☉ I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIERE, O. *, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, *, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, *, ☉ I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. *, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ☉ I.	Toxicologie
LAUNOY, O. *, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O. *, ☉ I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, *, ☉ I.

DELEPINE, O. *, ☉ I. ; GUERBET, O. *, ☉ I.

Chargés de cours

MM. Marc HONORAT, *, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, ☉ I.	Minéralogie.
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, *, ☉ I.	MM. MASCRE, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	REGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et REGNIER, ☉ I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUEGES, ☉ I.	Micrographie.
IEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, *, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRE, ☉ I., agrégés chargés des	Travaux généraux de 4 ^e année

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



MEIS ET AMICIS

AVANT-PROPOS

Un ensemble important de travaux sur les poudres de moutarde a remarquablement précisé, au cours de ces vingt dernières années, les données actuellement classiques sur cette drogue, au point qu'il semble aujourd'hui difficile d'apporter une contribution nouvelle sur ce sujet déjà limité.

Si nous nous sommes proposé d'entreprendre les recherches qui font l'objet de cette thèse, c'est pour nous placer à un point de vue très particulier : celui de l'industrie pharmaceutique. Notre travail n'a donc cessé d'être orienté en vue de conclusions éventuelles d'ordre industriel.

Qu'il nous soit permis, par ces quelques lignes, d'exprimer à M. le professeur Em. Perrot et à M. le professeur A. Goris, notre vive gratitude pour l'accueil bienveillant qu'ils n'ont cessé de nous réserver. Nous leur témoignons notre plus respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

Il est logique de relier l'activité révulsive d'une poudre de moutarde à sa teneur en sinigroside. C'est là le principe du contrôle officiel des poudres de moutarde ; c'est aussi la base sur laquelle s'effectuent les marchés pour les graines de *Brassica nigra* Koch. Une poudre de moutarde déshuillée ou non déshuillée répond, à ce point de vue, aux exigences de la pharmacopée si, après une heure de macération aqueuse à la température ordinaire, 100 grammes libèrent 0 gr. 70 d'allylsénevol.

Il est à noter déjà que l'usage de plus en plus répandu de la farine déshuillée a singulièrement modifié l'aspect de la question, et c'est un taux maximum que certains auteurs voudraient également imposer. Citons, à ce propos, les conclusions formulées dans un travail récent (Benassayag 1928) [2] : « Avec le déshuilage, le chiffre de 0.70 p. 100 sera toujours atteint et souvent même dépassé, ce qui pourrait, alors, devenir un inconvénient. Par sa richesse accrue en essence, la farine pourrait, en effet, produire des rubéfactions pénibles et même de véritables brûlures... Le titre de 0.70 p. 100 est un titre suffisant, mais constitue une limite inférieure pour obtenir de bons effets... Il ne semble pas exagéré de fixer le titre *maximum* des farines à 1 p. 100 d'allylsénevol... Nous proposons donc, nous ralliant ainsi à l'opinion de Monsieur le professeur Perrot [35], de fixer désormais une dose *minimum* et une dose *maximum* (0.70 et 1 p. 100 par exemple). Le titre ancien serait augmenté de 30 p. 100 ».

Il ne nous appartient pas de formuler une opinion sur ce point. Nous remarquons cependant qu'il ne s'agit toujours que de contrôler un titre *total* en sénevol, ce qui revient à admettre que pour un même titre en sénevol il y a toujours égalité du pouvoir révulsif.

Or, nous avons remarqué que cette notion est souvent inexacte. A notre avis, le pouvoir révulsif d'une poudre de moutarde est plutôt conditionné par deux facteurs :

- 1° Par le taux en sénévol total ;
- 2° Par la vitesse de dégagement du sénévol.

Ce deuxième facteur, généralement négligé, est cependant essentiel. Rien d'étonnant, en effet, à ce que la révulsion soit forte ou faible, pour une même quantité de moutarde, selon que le sénévol total en est libéré en 3 minutes ou en 30 minutes, c'est-à-dire brusquement ou très lentement. Suivant l'origine géographique de la graine et les conditions de son transport, selon le mode de déshuilage ou de conservation, la vitesse d'hydrolyse du sinigroside peut notablement varier, et cela indépendamment du titre total en sénévol.

En d'autres termes, à la notion de farines « riches » ou « pauvres », il nous paraît logique d'ajouter celle de farines « rapides » ou « lentes ». Les deux facteurs richesse et rapidité sont indispensables pour caractériser la qualité de la drogue.

C'est la nécessité de ce double contrôle qui a orienté nos recherches vers un titrage en fonction du temps. Ce titrage doit être rapide, c'est pourquoi nous avons comparé à la méthode officielle la méthode récemment proposée par Meesemaecker et Boivin (1930) [29]. Cette technique nous a permis, par la suite, d'étudier quelques facteurs modifiant notablement la vitesse de formation de l'allylsénévol.

L'exposé de notre travail se fera dans l'ordre suivant :

PREMIÈRE PARTIE. — Historique

Chapitre I. — *Les méthodes de dosage de l'allylsénévol.*

Chapitre II. — *Les variétés commerciales de moutarde noire.*

DEUXIÈME PARTIE. — Recherches personnelles

Chapitre I. — *Etude du titrage rapide des poudres de moutarde non déshuilées.*

Chapitre II. — *Etude du titrage rapide des poudres de moutarde déshuilées.*

Chapitre III. — *Etude comparative du titre des farines déshuilées et non déshuilées.*

Chapitre IV. — *Recherches sur la vitesse de formation de l'allylsénévol.*

Chapitre V. — *Influence de la myrosine et de certains sels alcalins sur la vitesse de formation de l'allylsénévol.*

CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

LES METHODES DE DOSAGE DE L'ALLYLSENEVOL

La découverte du myronate de potassium ou sinigrine, ou encore sinigroside, dans les semences de *Brassica nigra* Koch., et la découverte du mécanisme de ce dédoublement, ont été simultanées. Elles datent de 1839 et sont indiscutablement liées aux remarquables travaux de Bussy [9] et de Boutron et Frémy [6]. La réaction établie par Bussy, à cette époque, est depuis longtemps classique : le sinigroside est un hétéroside donnant à l'hydrolyse biochimique ou chimique :

1°. *Un sucre réducteur*, le d-glucose. Ce glucose existe-t-il sous la forme oxydique α ou β dans le glucoside ? D'après les recherches de l'école de Bourquelot, la myrosine ne peut dédoublet que la forme β du glucoside. Or, d'après les recherches de Wrede (1922) (1), le sinigroside hydrolysé par le nitrate d'argent ou le sulfate mercurique en solution aqueuse conduit à l' α glucose. Ceci impliquerait une structure α pour le glucoside initial. Mais un mémoire récent de W. Schneider, H. Fischer et W. Specht (2) (1930), établit que

(1) *Ztschr. physiol. Chem.* 1922, 119, p. 46, an. in *Bull. Soc. Chim.*

(2) *D. Chem. Ges.*, 1930, 63, p. 2793, an. in *Bull. Soc. Chim.*

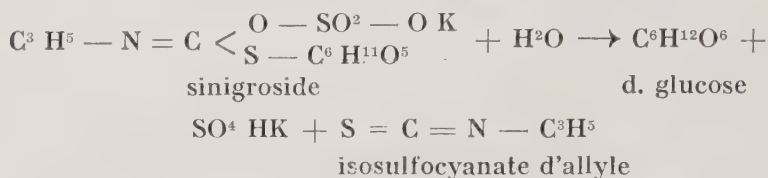
l' α glucose ainsi obtenu n'est vraisemblablement qu'un produit de transposition. On peut donc attribuer au sinigroside, jusqu'à plus ample informé, la structure β .

2° Du sulfate acide de potassium SO^4HK ;

3° De l'isosulfocyanate d'allyle, ou allylsénevol, principe lacrymogène et révulsif.



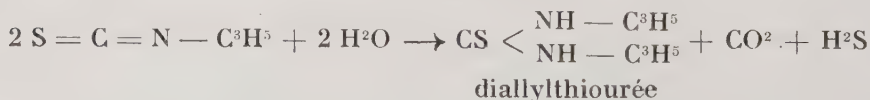
La réaction du dédoublement est donc la suivante :



Il va sans dire qu'une telle réaction n'est que le schéma essentiel de formation de l'essence de moutarde. Le ferment spécifique qui dédouble le sinigroside, la myrosine, peut, en effet, provoquer, au cours de la macération aqueuse, des réactions secondaires. On a ainsi noté la formation d'hydrogène sulfuré, de soufre, de sulfure de carbone, de cyanure d'allyle et de sulfure d'allyle. Examinons rapidement par quels mécanismes peuvent se produire ces réactions secondaires :

1° Formation d'hydrogène sulfuré :

D'après Förster [17] la décomposition hydrolytique de l'allylsénevol produirait seule l'hydrogène sulfuré :



Cependant, Renversade [37] a montré que les graines de *Brassica nigra* Koch, ne dégagent de l'hydrogène sulfuré qu'après 5 à 6 jours de macération. Par contre, certaines variétés de *Sinapis* le dégagent très rapidement, avant une heure de macération.

2° Formation de soufre :

On peut l'attribuer à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré :



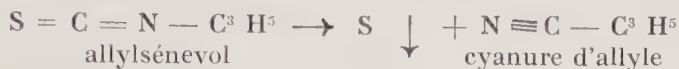
3° Formation de sulfure de carbone :

Le sulfure de carbone semble résulter de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'allylsénevol :



4° Formation de cyanure d'allyle :

Ce composé peut provenir du départ du soufre de la molécule de sénevol :



5° Formation de sulfure d'allyle :

Le sulfure d'allyle ou essence d'ail, de formule $\text{C}^3 \text{H}^5 - \text{S} - \text{C}^3 \text{H}^5$, peut se former aux dépens du sénevol ; il apparaît au cours des macérations prolongées.

Sans qu'il nous soit nécessaire d'entrer plus avant dans la question de ces réactions secondaires, nous devons cependant noter que certaines de ces réactions sont liées à la séparation de l'essence de moutarde par distillation. Il est ainsi connu que les alambics en cuivre désulfurisent rapidement l'allylsénevol, avec formation de cyanure d'allyle. Nous admettrons donc, pour la commodité du langage, que le sinigroside conduit en totalité, par hydrolyse biochimique, au sénevol révulsif. Au surplus, cette approximation est suffisante, car les pourcentages le plus souvent observés pour les produits accessoires sont minimes. Le titrage du sinigroside, dans les poudres de moutarde, se ramène donc au dosage de l'allylsénevol.

Plus de vingt méthodes chimiques ont été proposées en vue du dosage de l'allylsénevol, depuis qu'on a connu la présence, dans sa molécule :

1° Du soufre ;

2° Du radical non saturé : *allyle*.

Seule la dernière parue, la méthode de Meesemaccker et Boivin (1930) [29] évalue, à l'aide de l'iode, la non saturation de la fraction allylique. Cette méthode ayant fait l'objet de recherches personnelles décrites dans la deuxième partie de ce travail, nous n'envisagerons, et d'ailleurs brièvement, que les méthodes dosant le soufre. Ces méthodes se divisent en deux grands groupes, suivant que le soufre du sénevol est dosé *directement* ou *indirectement*.



auquel on peut attribuer plusieurs formules, dont la suivante :



donne, en présence de l'ammoniaque, une thiourée de formule .



ou crotonylthiourée.

Il en est vraisemblablement ainsi pour l'angélylsénevol, conduisant à l'angélylthiourée. Or, ces deux sénevol ont été identifiés dans les espèces botaniques suivantes (1) :

a) *Crotonylsénevol* :

Brassica Napus L. (colza).

Brassica Rapa L. (navette) (*Brassica campestris* L.).

Sinapis glauca Roxb.

Sinapis dichotoma Roxb.

b) *Angélylsénevol* :

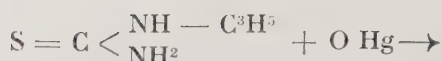
Sinapis ramosa Roxb.

Si donc la formation d'une thiourée oppose nettement les essences de l'espèce *Brassica* à celles de l'espèce *Sinapis alba* (moutarde blanche), par contre, des espèces *Brassica* distinctes (moutarde noire, navette, colza, etc.) renferment des sénevol voisins et conduisent à des thiourées analogues. Ce point est important, comme on le verra plus loin, vis-à-vis de la *spécificité* du titrage du sénevol *révulsif* de la moutarde noire.

Le dosage indirect du soufre de l'allylsénevol comportant la transformation préalable du sénevol en thiosinamine, par l'ammoniaque, tout revient à « minéraliser » le soufre organique de cette thiourée. A cet effet, on utilise une propriété curieuse que possède la thiosinamine, celle de céder facilement son soufre, en présence de certains sels métalliques, pour former des sulfures métalliques. Förster [17] a conseillé l'oxyde de mercure récemment précipité, E. et K. Dieterich [12] l'azotate d'argent. Ce dernier procédé est de beaucoup le plus important.

Procédé Förster (1888) [17]. — La réaction de désulfuration de la thiosinamine est la suivante :

(1) D'après Renversade : loc. cit.



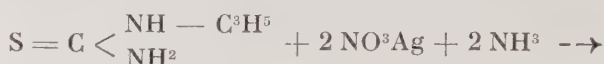
thiosinamine



allylcyanamide

Förster évalue donc le soufre en pesant le sulfure de mercure.

Procédés à l'argent (1886). — Avec ce procédé nous abordons la série des méthodes encore utilisées et officielles pour titrer les semences de moutarde. Ces méthodes consistent à traiter la solution de thiosinamine par le nitrate d'argent fortement ammoniacal. La réaction globale est la suivante :



thiosinamine



allylcyanamide

Les techniques proposées diffèrent quant à l'évaluation du sulfure d'argent formé, à savoir :

1 — dosage direct : pesée du sulfure d'argent (Dieterich 1886) [12].

2 — dosages indirects (dosage de l'excès d'Ag) $\left\{ \begin{array}{l} \text{a) par cyanoargentimétrie (Roeser 1902)} \\ \quad [38]. \\ \text{b) sous forme de ClAg (Penau, 1912)} \\ \quad [34]. \\ \text{c) par la méthode de Charpentier-Volhard} \\ \quad \text{(méthode officielle 1908-1925).} \end{array} \right.$

Procédé Dieterich (1886) [12]

On mélange, dans un matras de 200 cm³ de capacité, 5 grammes de graine de moutarde noire, finement pulvérisée, avec 100 cm³ d'eau à 25°-30° ; on bouche bien et on laisse en contact une heure, en agitant fréquemment. On ajoute ensuite 20 cm³ d'alcool à 95° et on distille environ la moitié du liquide, en employant un réfrigérant de Liebig. On recueille le produit de la distillation dans un flacon

d'Erlenmeyer de 200 cm³ de capacité, contenant 30 cm³ d'ammoniaque et 10 cm³ d'alcool à 95°. L'extrémité du réfrigérant doit plonger dans le liquide du flacon. Celui-ci est relié à un second flacon d'Erlenmeyer contenant les mêmes quantités d'ammoniaque et d'alcool. Après la distillation, on rince le réfrigérant avec un peu d'eau et on ajoute au liquide distillé, recueilli dans le premier flacon, 6-8 cm³ de nitrate d'argent et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le sulfure d'argent se soit déposé et que le liquide soit devenu limpide. On filtre à chaud et on recueille le précipité sur un filtre taré de 5-8 cm. de diamètre. On le lave une première fois à l'eau très chaude, puis à l'alcool, et enfin à l'éther. Le sulfure d'argent est alors séché à 80° jusqu'à poids constant. Si le contenu du second flacon donne un précipité avec le nitrate d'argent, on traite ce précipité de la même manière et on le recueille sur le même filtre.

10 mg SAg^2 correspondent à 4 mg 29 d'allylsénevol.

Méthode de P. Roeser (1902) [38]

Roeser a proposé le dosage de l'excès d'azotate d'argent décimal par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès. Voici le mode opératoire qu'il préconise :

0 g. 05 d'huile essentielle à analyser sont mis dans un ballon gradué de 100 cm³ ; on ajoute 10 cm³ d'ammoniaque, on étend d'eau distillée, on y fait couler 10 cm³ de la solution $\frac{\text{N}}{10}$ d'azotate d'argent. On agite fréquemment, par des mouvements rotatoires. Au bout de 24 heures, on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée, on filtre, on prélève 50 cm³, que l'on met dans un vase de Bohême avec 5 cm³ d'une solution de cyanure de potassium N/10, et on titre l'excès de cyanure par la solution N/10 d'azotate d'argent en présence de 8 gouttes de la solution légèrement ammoniacale d'iodure de potassium à 5 %.

D'après Marguerit [28], cette méthode donne des résultats extrêmement précis.

Méthode de Pénaü (1912) [34]

La méthode de Dieterich est susceptible, d'après Pénaü, de donner des résultats aberrants, en raison de la composition variable du sulfure d'argent (hydratation et oxydation de SAg^2). Aussi cet auteur préfère-t-il titrer l'excès d'argent sous forme de chlorure d'argent.

Voici la méthode qu'il préconise :

Introduisez 5 g. de moutarde dans un ballon sec, faites arriver 100 cm^3 d'eau, bouchez. Agitez, laissez en contact 6 heures. Ajoutez 20 cm^3 d'alcool à 95°, agitez, puis 20 cm^3 d'huile d'œillette. Fixez le ballon au tube de dégagement, distillez très lentement au bain de glycérine, recueillez 90 cm^3 de distillat dans une fiole d'Erlenmeyer renfermant 10 cm^3 d'ammoniaque officinale à 50 %, en vous assurant que le tube abducteur plonge dans la solution ammoniacale pendant toute la durée de l'opération. Ajoutez 20 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent décimormal, bouchez et laissez au repos à l'obscurité pendant 24 heures. Filtrez rapidement sur entonnoir de Joulie, lavez à l'eau distillée. Acidifiez le filtrat à l'acide nitrique officinal jusqu'à réaction très nettement acide, précipitez l'excès d'argent par 1 cm^3 d'acide chlorhydrique officinal au 1/10, laissez reposer à l'obscurité 24 heures et chauffez au bain-marie deux heures. Filtrez sur double filtre équilibré, puis séchez et pesez ».

A l'appui de cette méthode, Pénaü donne les résultats qu'il a obtenus pour une même farine :

Poids en Cl Ag :	0,1752 g.
	0,1732 g.
	0,1718 g.
	0,1710 g.

D'après Marguerit [28], la méthode de Penau donne des résultats assez constants. Elle est cependant longue et comporte des causes d'erreur comparables à celles de méthodes d'exécution plus aisée.

Notablement plus pratique est la méthode officielle.

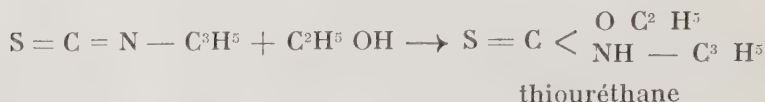
Méthode officielle (pharmacopée française 1908-1925)

L'application de la méthode de Charpentier-Volhard, au dosage de l'allylsénevol a été proposée en 1897 par Gadamer.

Nous citerons la méthode adoptée par le Codex 1908 et modifiée par le supplément de 1925 :

« Préparez avec la graine de moutarde noire environ 25 grammes de poudre. Dans un ballon de 250 cm³, introduisez 5 grammes de cette poudre avec 100 cm³ d'eau distillée. Bouchez le ballon et laissez en contact entre + 15° et + 20° pendant *une heure*, durant laquelle vous agiterez de temps en temps. Ajoutez 20 cm³ d'alcool à 90° et 2 cm³ d'huile d'olive. Après avoir relié le ballon à un réfrigérant, distillez lentement en chauffant le bain de glycérine dans lequel le ballon aura été plongé ; recueillez le liquide distillé dans un ballon jaugé à 100 cm³, dans lequel vous aurez versé au préalable 10 cm³ d'ammoniaque officinale. Le réfrigérant utilisé pour cette opération devra être en verre et non en métal ; de plus, la réunion du ballon au réfrigérant devra être réalisée à l'aide de bouchons de liège fin ; les bouchons et les tubes de caoutchouc ne devront pas être employés. Quand le contenu du ballon récipient aura atteint le volume de 75 cm³ environ, arrêtez l'opération. Ajoutez au liquide distillé 20 cm³ de solution décimale d'azotate d'argent et de l'eau distillée en quantité suffisante pour compléter à 100 cm³. Bouchez et abandonnez le tout pendant au moins douze heures, à l'obscurité ; agitez de temps en temps. Décantez le liquide surnageant sur un filtre sans plis, disposé dans un petit entonnoir placé sur un ballon de 250 cm³. Lavez quatre fois le sulfure d'argent, par décantation, avec 20 cm³ d'eau distillée chaque fois. A l'ensemble des liquides filtrés, ajoutez 10 cm³ d'acide azotique officinal et 1 cm³ de solution d'alun de fer et d'ammoniaque. A l'aide d'une burette graduée, faites couler dans le mélange une solution cinquantième normale de sulfocyanate d'ammonium jusqu'à coloration rouge orangé faible et persistante du liquide surnageant le précipité blanc. Soit N le nombre de centimètres cubes de solution cinquantième normale employée. La différence (1,98-0,0198 N) représentera la quantité d'allylsénevol fournie par 100 g. de la poudre de moutarde essayée. La graine de moutarde noire ne doit pas fournir moins de 0 g. 70 d'allylsénevol pour 100 ».

Nous signalerons que plusieurs modifications de cette méthode officielle ont été préconisées. Elles ne se rapportent cependant qu'à des points très particuliers de la technique. C'est ainsi que Domergue (1911) [14] a proposé d'utiliser un bouchon rodé directement fixé sur le tube du réfrigérant, mais Marguerit [28] a noté les inconvénients que présenterait un tel appareil. Le rodage devrait être intérieur et non extérieur. Renversade [37] propose de substituer à l'alcool éthylique l'alcool méthylique, en vue d'éviter la combinaison de l'alcool avec l'allylsénevol, d'après la réaction :



Dans un travail récent (1928) Benassayag [2] modifie les quantités des produits ajoutés pour la distillation : 10 grammes de farine + 200 cm³ d'eau, etc...

Enfin, R. Boivin (1928) [4] effectue le titrage final avec la solution *décinormale* de sulfocyanate et évite les lavages avec un grand volume d'eau.

Il est à peine besoin de faire remarquer qu'il s'agit ici de modifications vraiment minimales, justifiant ainsi la valeur de l'ensemble du mode opératoire officiel.

Nous avons laissé volontairement de côté, au cours de ce bref exposé, la question si importante du *temps de macération*. C'est sur ce point, en effet, que nous avons indirectement fixé une partie de nos recherches.

CHAPITRE II

LES VARIETES COMMERCIALES DE MOUTARDE NOIRE

L'industrie pharmaceutique des moutardes dispose de nombreuses variétés commerciales, à savoir principalement :

moutarde d'Alsace,
moutardes de Bombay,
moutarde du Levant,
moutarde de Roumanie,
moutarde de Sicile.

Mais il va sans dire que les conditions économiques générales modifient l'importation de l'une ou de l'autre de ces variétés sur le marché français. Citons, comme exemple, la moutarde de Russie, qu'il est aujourd'hui presque impossible de se procurer en quantités importantes.

Nous ne croyons pas inutile de rappeler sommairement les principaux caractères des variétés commerciales que nous venons d'énumérer. On y verra, en effet, que leur titre en glucoside sulfuré est des plus variables et que les mélanges d'espèces botaniques différentes pour une même variété commerciale apportent quelque complexité à cette question, du point de vue industriel seul.

I. — Moutarde d'Alsace

Constituée exclusivement par le *Brassica nigra* Koch.

Caractères macroscopiques : téguments de teinte claire ;
diamètre moyen : 1 mm. 6 ;
poids moyen : 2 mg. 14 ;
forme irrégulièrement ovale ou sphérique.

Titre : (en g. sénevol p. 100 g.) : 1.35 — 1.38 (Marguerit) [28].

II. — Moutardes de Bombay

Constituées par un hybride du *Brassica nigra* Koch., mélangé éventuellement à d'autres espèces (*Sinapis juncea* L., en particulier).

Ces moutardes correspondent à trois appellations commerciales qui sont, par ordre de valeur marchande décroissante :

- A. — Bombay prima,
- B. — Bombay splugen,
- C. — Bombay mixed.

A. — *Bombay prima*

Caractères macroscopiques : teinte claire des téguments ; diamètre moyen : 1 mm. 8 ; forme toujours ovale.

Signalons que la graine qui a subi la mousson (graine « moussonée ») a un aspect tacheté caractéristique.

Titre : La variété Bombay prima est très riche en huile (30 à 40 %) et riche en glucoside sulfuré.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour dix échantillons distincts :

Allylsénevol en g. p. 100		
0.68	0.94	
0.70	0.97	
0.81	0.99	Moyenne : 0 g. 88 p. 100
0.84	0.99	
0.89	1.01	

Le titre de la graine « moussonnée » est notablement plus bas : 0.44 — 0.60 environ.

Par son titre en sénévol et sa richesse en huile fixe, la graine de Bombay permet donc de préparer des farines déshuilées de titre élevé, supérieur à 1 ou 1.10 %. Aussi constitue-t-elle une fraction très importante des moutardes importées.

Les deux variétés commerciales suivantes doivent être, par contre, rejetées.

B. — *Bombay splugen*

Constituées principalement par *Sinapis juncea* L., *Sinapis glauca* Roxb., *Sinapis dichotoma* Roxb. et *Brassica Napus* L. Ne renferment que peu de *Brassica nigra* Koch.

Le titre en sénévol oscille entre 0.40 et 0.50 %.

C. — *Bombay mixed*

Analogue à la précédente, renfermant en outre du *Sinapis arvensis* L. Cette variété n'est autre qu'un colza exotique renfermant un peu de *Brassica nigra*.

Son titre moyen en sénévol est de 0.50 %.

III. — Moutarde du Levant

Constituée en majeure partie d'un hybride du *Brassica nigra* Koch.

Caractères macroscopiques : couleur rouge brun foncé.

diamètre moyen : 0 mm. 6 ;

poids moyen : 0 mg. 625 ;

forme irrégulièrement sphérique ou ovale.

Titre : La graine du Levant renferme 25 à 30 % d'huile fixe. La proportion de sénévol est forte ; notons cependant que la graine paraît peu riche en myrosine.

Nos déterminations nous ont donné les résultats suivants :

0.87	1.02	Moyenne : 0.99 %
0.88	1.07	
0.95	1.15	

IV. — Moutarde de Roumanie

Il est difficile de préciser les espèces botaniques qui constituent la moutarde de Roumanie, encore appelée moutarde du Danube. Sa composition est des plus variables et l'utilisation éventuelle de cette variété commerciale doit être précédée d'un contrôle très serré. Signalons qu'on y rencontre toujours le ravison (*Sinapis arvensis*) et dans une proportion pouvant aller de 1 à 70 %.

Caractères macroscopiques : téguments rouge brun clair :

diamètre moyen : 1 mm. 6 ;

poids moyen : 2 mg. 27 ;

forme sphéroïde.

Titre : Il est aujourd'hui admis que, abstraction faite de son origine botanique, la graine de Roumanie permet difficilement d'obtenir une farine non déshuilée Codex.

Son titre est, en effet, le suivant, d'après Renversade [37] :

0.40	0.46
0.41	0.51
0.44	

Moyenne : 0.44 %

Mais, d'après Marguerit [28], le titre est beaucoup plus élevé, soit :

0.75	0.80
0.76	0.85

Moyenne : 0.79 %

Nos dosages, portant sur 34 échantillons différents, ont donné des titres très variables, comme on le voit ci-après :

0.40	0.58	0.62	0.67
0.41	0.58	0.63	0.67
0.42	0.58	0.64	0.67
0.45	0.59	0.65	0.68
0.49	0.61	0.65	0.71
0.52	0.61	0.65	0.73
0.55	0.62	0.66	0.77
0.55	0.62	0.67	
0.58	0.62	0.67	

Moyenne : 0.60 %

Mais en réalité les variations notées (0.40 à 0.77) ne sont dues qu'à la présence de *ravison*, dont le pourcentage varie lui-même de 1 à 70 %, comme il a été déjà dit. Si la graine de moutarde de Roumanie est pure, on obtient au contraire un titre toujours régulier, que l'on peut localiser entre 0.70 et 0.75 % (1).

V. — Moutarde de Sicile

Constituée exclusivement par un hybride du *Brassica nigra* Koch.

Caractères macroscopiques : couleur rouge-brunâtre plutôt claire ;

diamètre moyen : 1 mm. 44 ;

poids moyen : 1 mg. 65 ;

forme irrégulièrement sphérique ou ovale.

Titre : D'après Renversade [37] : 0.60 % (environ). D'après Marguerit [28] : 0.99 ; 1 ; 1.06 %.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour 11 lots différents :

0.85	0.92	1.06
0.87	0.92	1.10
0.88	0.97	1.16
0.89	1.05	

Moyenne : 0.97 %

La moutarde de Sicile est donc une excellente variété commerciale.

Il est certain que les variétés commerciales qui viennent d'être énumérées ne sont pas les seules connues. C'est ainsi que la *moutarde de Vendée* est intéressante au double point de vue de son origine française et de son titre. Elle est, en effet, riche en sinigroside, ainsi que le montrent six déterminations que nous avons faites :

(1) A tel point que, couramment, pour se rendre compte du titre approximatif d'un lot de graines de Roumanie, il peut suffire d'évaluer sa teneur en ravison par numération à la loupe, et de faire une simple règle de trois, en prenant pour base le titre de 0,70 de la graine pure.

0.90	0.99
0.97	1.02
0.99	1.03

Moyenne : 0.99 %

Il est à regretter que sa production soit insuffisante et que son prix de revient soit presque toujours supérieur à celui des moutardes d'origine étrangère, de titre élevé.

Citons encore quelques variétés :

La *moutarde de Bulgarie*. Comparable à la moutarde du Levant, mais de teinte plus grise. Titre : 0.77 %.

La *moutarde du Chili*. Titre 0.88 — 0.97 %.

La *moutarde de Bari*. Titre 0.75 — 0.77 — 0.79 — 0.85 %.

La *moutarde brune des Indes* (Calcutta). Titre 0.46 — 0.58 — 0.63 — 0.68 %.

La *moutarde de Hongrie*. Titre 0.59 %.

La *moutarde de Russie*. Couleur noire ou souvent bigarrée. Forme sphérique. Titre 0.75 %.

La *graine de moutarde du Maroc* doit être considérée comme dépourvue de sinigroside (titre : 0.007 %). Elle se rapproche donc de la graine de moutarde des champs ou *ravison*, constituée par le *Sinapis arvensis* L, et à laquelle on donne encore les noms de senève, senevé, sanve, moutarde bâtarde, jotte, raveluche, sangle, etc. Cette dernière graine fait l'objet d'une récolte spéciale et même d'une culture importante dans certaines contrées comme la Russie méridionale et les provinces danubiennes. Ce ravison n'offre aucun intérêt du fait de sa teneur insignifiante en isosulfocyanate d'allyle. On admet qu'il en renferme :

d'après Förster (1) : 0.006 %,

d'après Van der Berghe (1) : 0.0035 %.

d'après Passon [33] : 0.08 %,

d'après Brioux [8] : 0.020 %,

d'après Renversade [37] : 0.017 — 0.028 %,

d'après Rothéa : 0.18 %.

(1) Cités par Rothéa « La graine de moutarde des champs ou ravison ». (Bull. Sc. Pharm., 1919, 26, p. 16).

Au surplus, il n'est pas démontré que le glucoside sulfuré ainsi dosé soit réellement du sinigroside.

Cette graine renferme 28 à 35 % d'huile fixe. Fait plus intéressant : elle est très riche en myrosine, sensiblement plus riche que les variétés habituelles de *Brassica nigra*.

Enfin, si on considère deux dernières variétés : la *moutarde d'Orient* (1) et la *moutarde de Perse*, on constate, en particulier pour la première, que le titre en sénevol peut être très élevé. D'après Passon (2), le titre peut atteindre 1.06 % ; d'après Förster (2), 1.13 % ; d'après Birkenwald (2), 1.70 %. Or, la graine de moutarde d'Orient est constituée exclusivement par *Sinapis juncea* L. Elle ne renferme pas de *Brassica nigra*, et, de ce fait, n'est pas conforme aux exigences de la pharmacopée française. Sans doute, l'indication rigoureuse du Codex français est-elle motivée par l'existence de glucosides sulfurés différents dans les espèces *Brassica* autre que *Brassica nigra*. Les recherches de Sjollem (2) entreprises sur des graines de colza indigène (*Sinapis glauca*, *S. dichotoma*) ont démontré que leur glucoside sulfuré conduisait, après hydrolyse, au crotonyl-sénevol :



homologue supérieur de l'allylsénevol. De même le *Sinapis ramosa* Roxb. contiendrait de l'angélylsénevol.

Mais il est non moins établi que *Brassica nigra* et *S. juncea* renferment le même glucoside sulfuré et conduisent tous deux au même sénevol révulsif, l'isosulfocyanate d'allyle. Aussi peut-on remarquer que, sur ce point, l'exigence du Codex français n'est pas justifiée.

(1) A vrai dire, il est difficile, au point de vue commercial, de différencier les moutardes du Levant et la moutarde d'Orient, quoique cette dernière variété soit étudiée distinctement par plusieurs auteurs.

(2) Cités par Renversade : loc. cit.

Nous réunissons dans le tableau ci-dessous les titres des principales variétés commerciales de graines de moutarde :

Origine géographique	Allylsénevol (en g. p. 100) (A. Garbit)
Hongrie.	0.59
Indes (Calcutta)	0.59
Roumanie	0.60
Russie	0.75
Bulgarie.	0.77
Bari	0.79
Bombay (prima)	0.88
Chili	0.93
Sicile	0.97
Levant	0.99
Vendée	0.99

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DU TITRAGE RAPIDE DES POUDRES DE MOUTARDE NON DESHUILEES

Le dosage iodométrique de la thiosinamine en solutions pures a été préconisé pour la première fois par Morvillez et Meesemaeker (1923) [30]. Il est basé sur la fixation presque instantanée de deux atomes d'iode sur le radical allylique de la thiosinamine :



Il y a proportionnalité entre l'iode fixé et la teneur de la solution en thiosinamine, à la condition d'opérer en milieu acide et de maintenir en contact pendant 15 minutes. Ce procédé rapide permet donc de substituer aux méthodes argentimétriques, qui nécessitent un temps assez long, un mode opératoire beaucoup plus rapide qui ne le cède en rien comme précision à celles-ci. Voici, en effet, les chiffres comparatifs obtenus respectivement par la méthode de Morvillez et Meesemaeker, le procédé de Charpentier-Volhard et la cyano-argentimétrie :

Dosage iodométrique	Procédé Charpentier-Volhard	Cyano Argentimétrie
0.194	0.197	0.197
0.493	0.493	0.498
0.823	0.823	0.823
1.009	1.008	1.008
1.177	1.183	1.183
1.467	1.473	1.473
1.479	1.484	1.484

(en g. de thiosinamine p. 100)

Les procédés de titrage de l'allylsénevol étant tous basés, comme on l'a vu précédemment, sur la transformation préalable en thiosinamine, Morvillez et Meesemaeker ont été conduits à étudier une première application de cette méthode iodométrique. Dans un mémoire publié en 1924 [31], ces auteurs conservent les différents temps de la méthode officielle : l'originalité de leur procédé est dans le dosage final de la thiosinamine. G. Benassayag [2] ayant utilisé cette méthode a trouvé, pour une même farine déshuilée :

Par la méthode Charpentier-Volhard : 1.192 %.

Par la méthode Morvillez-Meesemaeker : 1 %.

D'après M. Mousseron [32], cette méthode donne des résultats comparables à ceux de la méthode officielle. De plus, l'addition de moutarde blanche ne fausse pas les résultats, et, dans ce cas encore, la méthode iodométrique conduit aux mêmes résultats que les méthodes argentimétriques. Ce point devait être précisé car l'iso-sulfocyanate de paraoxybenzyle, qui résulte de l'hydrolyse de la sinalbine, aurait pu fixer l'iode sur le noyau benzénique.

En 1930, Meesemaeker et Boivin [29] ont mis au point une nouvelle technique iodométrique différant entièrement de la méthode officielle. Cette technique, qui ne comporte pas de distillation, présente deux avantages importants :

1° Elle est rapide ;

2° Elle permet de multiplier les dosages, à la température ordinaire, *en fonction du temps de macération.*

Nous citerons textuellement cette méthode, sur laquelle nos recherches ont spécialement porté :

« Dans une fiole de 200-220 cm³, on introduit 5 grammes de poudre de moutarde, finement pulvérisée, passée au crible n° 9 et 100 cm³ d'eau distillée. La fiole est ensuite bouchée, puis portée au bain d'eau, à 68°. Après une heure de macération à cette température, on retire la fiole du bain d'eau, on ajoute 100 cm³ d'ammoniaque officinale et on laisse en contact quinze minutes. Après refroidissement, on complète à 220 cm³ avec du réactif de Courtonne. Après agitation, on jette sur un filtre plissé. La filtration s'effectue rapidement et le filtrat obtenu est limpide. On prélève 100 cm³ de ce filtrat, que l'on introduit dans un flacon bouchant émeri, et que l'on neutralise, puis acidifie par addition de 5 cm³ d'acide sulfurique au demi ; on ajoute 10 cm³ de solution d'iode décimale. Après quinze minutes de contact, on ajoute environ 10 cm³ de benzine et l'on titre l'excès d'iode à l'aide d'une solution d'hyposulfite de Na au vingtième normale. La durée des opérations n'excède pas deux heures ».

Le poids moléculaire de la thiosinamine est 116 et correspond à 99 grammes d'allysénevol. Un litre de liqueur décimale d'iode correspond donc à 5 gr. 80 de thiosinamine et à 4 gr. 95 d'allysénevol

Si nous représentons par q le nombre de cm³ d'hyposulfite de Na $\frac{N}{20}$ nécessaires au virage, le titre en allysénevol pour 100 grammes de poudre de moutarde est donné par la formule :

$$\left(10 - \frac{q}{2}\right) \times 0.00495 \times 4 \times 10 \times 1.1$$

A la suite de plusieurs déterminations que nous avons faites suivant ce mode opératoire, il nous a paru utile d'apporter une légère modification au dosage final. Nous ajoutons, en effet, 10 cm³ d'hyposulfite de sodium N/10, et après un contact de 10', en agitant de temps en temps, nous titrons l'excès d'hyposulfite par l'iode N/10. Nous effectuons donc un double retour iodométrique, de préférence au procédé à la benzine.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons établir, entre la méthode officielle et la méthode de Meesemaecker et Boivin, la comparaison suivante des temps principaux :

1° *Dédoublément du glucoside* : le temps de macération est le même dans les deux cas (une heure), mais les températures sont différentes :

Pour la méthode officielle : température de 15°-20° ;

Pour la méthode M. et B. : température de 68°.

Il est à remarquer que Meesemaeker et Boivin semblent avoir adopté cette température pour réaliser la formation maxima du sénevol.

2° *Transformation du sénevol en thiosinamine* : Cette transformation, toujours réalisée par l'ammoniaque, est effectuée de la façon suivante :

a) *Dans la méthode officielle*, sur l'essence de moutarde relativement pure extraite du liquide de macération par un entraînement prolongé à la vapeur d'eau.

b) *Dans la méthode M. et B* : sur le liquide *total* de macération. Ceci revient à admettre que le sénevol inclus dans les fragments végétaux a diffusé dans la phase aqueuse, ou encore que la thiosinamine a subi cette même diffusion complète, c'est-à-dire que la simple diffusion conduit au même résultat que l'entraînement à la vapeur d'eau (1).

3° *Dosage final*. — Nous avons rappelé ci-dessus les principes distincts des deux méthodes que nous comparons.

D'après R. Meesemaeker et J. Boivin [29], la méthode rapide et la méthode officielle conduisent à des résultats sensiblement identiques. Les chiffres ci-dessous, que nous empruntons à ces auteurs, semblent le démontrer :

(1) On pourrait d'ailleurs se demander si le liquide de macération (100 cm³) suffit à dissoudre l'allylsénevol formé. Mais la filtration n'étant opérée qu'après action de l'ammoniaque concentrée, on doit reconnaître que la solubilité de la thiosinamine dans l'eau (1 p. 30 à 15°) suffit amplement — a priori — pour justifier le principe de la filtration.

Farines non déshuilées

Origine	% d'allylsénevol	
	Méthode officielle	Méthode M. B.
Roumanie	0.67	0.67
Russie	0.83	0.84
Bari.	0.91	0.91
Vendée	0.95	0.93
Bombay	0.97	0.98
Sicile	0.99	0.96

En vue de comparer les résultats obtenus par la méthode officielle à ceux obtenus par la méthode rapide qui vient d'être décrite, nous avons utilisé des graines de moutarde noire de six origines distinctes, à savoir :

Moutarde d'Asie Mineure,

- » de Bombay,
- » de Bulgarie,
- » de Roumanie,
- » de Russie,
- » de Vendée.

Les échantillons de moutarde de Russie et de Vendée provenaient de lots datant de 2 et 3 ans.

Dans tous les cas, nous avons étudié l'influence des conditions de macération, c'est-à-dire :

- a) l'influence du temps,
- b) » de la température,
- c) » du degré de division de la farine.

En effet, les résultats que nous avons obtenus, dès le début de nos recherches, à l'aide d'une macération de *une heure* à 18-20° ont été très différents de ceux obtenus par la méthode officielle.

Origine	% d'allylsénevol	
	Méthode officielle	Méthode M. B.
Asie Mineure.....	0.95	0.70
Bombay	0.85	0.55
Bulgarie	0.86	0.68
Roumanie	0.53	0.41
Russie	0.79	0.68
Vendée	0.79	0.60

La méthode sans distillation conduit, dans ces conditions, à des erreurs, par défaut, variant entre 20 et 30 %.

A. — Influence du temps de macération

On pouvait espérer, dans une certaine mesure, atténuer l'erreur par défaut en prolongeant le temps de macération. A vrai dire, il semblait peu probable d'y parvenir, car P. Carles [10] a signalé, dès 1913, que le temps optimum pour la macération aqueuse est de 1 heure. Ses résultats étaient les suivants, pour une même farine :

Après 1 heure : 0.98 %,

Après 2 heures : 0.92 %,

Après 6 heures : 0.85 %.

Citons encore les chiffres apportés par Luce et Doucet [27] :

Temps de macération (à + 15°)	% de sénévol
1 h.	0.99
2 h.	0.96
3 h.	0.93
4 h.	0.90
5 h.	0.85
6 h.	0.84
12 h.	0.83

Ils justifient la modification apportée au supplément du Codex de 1925.

En ce qui concerne la méthode de Meesemaeker et Boivin, nos résultats ont été tout-à-fait analogues. Nous les consignons dans le tableau ci-dessous :

Origine	% d'allylsénévol après un temps de macération de		
	1 h.	1 h. 1/2	2 h.
Asie Mineure	0.70	0.73	0.71
Bombay	0.55	0.49	0.40
Bulgarie	0.68	0.73	0.71
Roumanie.	0.41	0.38	0.35
Russie	0.68	0.69	0.63
Vendée	0.60	0.55	0.50

De même que pour la méthode officielle, modifiée au Supplément du Codex de 1925, il y a intérêt à ne pas dépasser le temps de macération de 1 heure.

B. — Influence de la température

L'influence de la température a fait l'objet de plusieurs recherches durant ces dernières années. E. Luce et A. Doucet [27], ont établi, en 1922, en utilisant la méthode officielle, que la quantité d'allylsénevol diminuait notablement avec l'élévation de la température. Voici leurs résultats :

Température	% de sénevol
— 3°	0.89
+ 3°	0.89
+ 5°	0.85
+ 10°	0.78
+ 14°	0.69
+ 22°	0.65
+ 41°	0.48

Une même farine donnerait donc, avec des macérations à + 3° et à + 22°, c'est-à-dire à des températures correspondant à celles d'une journée fraîche d'hiver et celle d'un laboratoire bien chauffé, des résultats différant de plus de 26 %. Luce et Doucet utilisent cependant, pour leurs recherches, une durée de macération de 6 heures, et ils notent que pendant la première heure l'influence de la température est nulle.

Macération d'une heure

Température	% de sénevol
8°	0.93
15°	0.93
37°	0.93

Très différentes sont les conclusions formulées plus récemment par A. Astruc et M. Mousseron (1927) [1]. D'après ces auteurs, en effet :

1° Les macérations de farine de moutarde, effectuées à des températures peu élevées, ne libèrent pas toute l'essence, celle-ci se dégageant seulement lors du dosage officinal, lorsque la température monte peu à peu, pour arriver à la distillation ordinaire du liquide hydro-alcoolique.

2° Contrairement à ce qui est admis jusqu'ici, il est nécessaire de porter la moutarde à une température voisine de 70° pour que son action thérapeutique devienne maxima, c'est-à-dire que l'allylsénevol soit dégagé en proportion satisfaisante ; et ceci provient, sans doute, de l'action préservatrice des produits mucilagineux et autres qui accompagnent ferment et glucoside, et empêchent une réaction rapide.

Sans doute peut-on rapprocher de ces conclusions la technique de Meesemaeker et Boisin, où les auteurs utilisent une température de 68° pour la macération aqueuse. Ce mode opératoire paraît déjà critiquable, à notre avis, du seul fait que, dans cette zone élevée de température, un écart peut modifier notablement le résultat, par excès ou par défaut. Meesemaeker et Boivin eux-mêmes citent les deux chiffres suivants :

- a) Pour une température de 68° : 0.91 % d'allylsénevol ;
- b) Pour une température de 80° : 0.58 % d'allylsénevol.

De plus, si on ne cherche pas à évaluer le sénevol correspondant au sinigroside *total*, mais au contraire à ne doser que le sénevol partiellement libéré après un temps donné de macération, on peut craindre que la forte concentration en ammoniacque ne fasse subir au sinigroside restant, à 68°, une nouvelle hydrolyse, chimique cette fois. Enfin, à la température de 68°, les risques de perte d'allylsénevol, par volatilisation, sont loin d'être négligeables.

Or, ayant comparé entre eux les résultats obtenus à 18°-20° et 67°-68°, nous avons en outre observé que l'erreur par défaut se maintenait aux environs de 20-30 %.

Origine	% d'allylsénevol formé		Méthode officielle
	18-20°	67-68°	
Asie Mineure	0.70	0.70	0.95
Bombay	0.55	0.55	0.85
Bulgarie	0.68	0.68	0.86
Roumanie	0.41	0.40	0.53
Russie	0.68	0.50 (?)	0.79
Vendée	0.60	0.59	0.79

C. — Influence du degré de division

Dans nos essais précédents, les graines avaient été pulvérisées aussi uniformément que possible, par un seul passage dans un moulin à poivre, la vis de serrage étant bloquée à fond de course. Mais il est possible de réaliser une division beaucoup plus parfaite, par mouture au moulin ture (1). Les résultats ainsi obtenus à partir de graines *écrasées* ont été très différents des précédents :

Origine	% d'allylsénevol (en g.)	
	Moulin à poivre	Moulin ture
Asie Mineure	0.70	0.99
Bombay	0.55	0.92
Bulgarie	0.68	0.94
Roumanie	0.41	0.58
Russie	0.68	0.90
Vendée	0.60	0.91

(1) Le « moulin ture », couramment vendu sous cette dénomination dans le commerce, est un moulin à café spécialement établi pour les moutures fines ; il permet d'obtenir le café en poudre presque impalpable, employée dans la confection du café ture.

Par comparaison avec le mode habituel de broyage, on observe donc une *augmentation* de titre variant de 30 à 67 %.

Comme on le voit ci-après, les titres deviennent, par cette seule modification mécanique (sans aucun tamisage) plus élevés que par la méthode officielle.

Origine	% d'allylsénevol (en g.)	
	Méthode officielle	Méthode M. B.
Asie Mineure	0.95	0.99
Bombay	0.85	0.92
Bulgarie	0.86	0.94
Roumanie	0.53	0.58
Russie	0.79	0.90
Vendée	0.79	0.91

Au point de vue pratique, le fait que nous avons observé est donc sans intérêt. Que l'erreur liée à la méthode du titrage des moutardes soit commise par défaut ou par excès, la divergence avec la méthode officielle suffit à rejeter la méthode proposée, en ce qui concerne les poudres *non déshuilées*.

CHAPITRE II

ETUDE DU TITRAGE RAPIDE DES POUDRES DE MOUTARDE DESHUILEES

Meesemaecker et Boivin (loc. cit.) ayant appliqué leur méthode au titrage des poudres de moutarde *déshuillées* ont noté que c'était, dans ce cas, à la température de 40° que l'on obtenait le meilleur rendement en essence. Nous avons donc poursuivi, dans le cas des farines déshuillées, notre comparaison entre leur méthode et la méthode officielle.

Les farines déshuillées ont été obtenues en soumettant à 8 ou 10 épuisements, par l'éther éthylique sec (1), dans l'appareil de Kumagawa-Suto, les graines pulvérisées au moulin à poivre. La fraction soumise à l'épuisement était de 5 g. et le dosage effectué sur la totalité de cette prise d'essai déshuillée. Nous avons, en effet, remarqué qu'il était difficile de faire un prélèvement homogène et, par suite, plusieurs prélèvements comparables, sur un échantillon de farine déjà déshuillée non tamisée.

Comme précédemment, l'influence du temps et de la température de macération a été étudiée. Mais nous n'avons pu, ici, étudier l'influence du degré de division. Le passage au moulin turc d'une farine déjà déshuillée est, en effet, difficile, certaines parties de la graine ne subissant pas la mouture. D'autre part, il nous a été impossible de déshuiler une farine déjà soumise à la mouture, au moulin turc, sans abaisser notablement son titre (2).

(1) Il ne s'agit pas d'éther éthylique anhydre, mais seulement d'éther éthylique conservé en présence de sulfate de sodium anhydre.

(2) M. Mousseron [32] a d'ailleurs signalé que l'éther, en présence d'une certaine quantité d'eau, a une double action : destruction de la myrosine — alors que l'éther seul ne la produit pas — et dissolution du glucoside, dans la portion aqueuse. Mais, dans le cas qui nous intéresse, il ne semble pas qu'on puisse attribuer la diminution du titre à une condensation d'eau consécutive à chaque épuisement par l'éther.

A. — Influence du temps de macération

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Origine	% d'allylsénevol après un temps de macération de		
	1 h.	1 h. 1/2	2 h.
Asie Mineure	1.34	1.34	1.15
Bombay	1.32	1.32	1.19
Bulgarie	1.18	1.18	1.07
Roumanie	0.84	0.73	0.71
Russie	1.14	1.03	0.98
Vendée	1.15	1.15	1.13

Le temps de macération de une heure est donc suffisant.

B. — Influence de la température

Nos résultats ont été les suivants :

Origine	% d'allylsénevol	
	18-20°	39-40°
Asie Mineure	1.34	1.20
Bombay	1.32	1.20
Bulgarie	1.18	0.99
Roumanie	0.84	0.79
Russie	1.14	1.01
Vendée	1.15	1.06

Comme on le voit, la température de 18-20° est optima.

Nous avons alors comparé les résultats obtenus pour une macération de 1 heure à 18°-20°, avec ceux donnés par la méthode officielle :

Origine	% d'allylsénevol	
	Méthode officielle	Méthode M. B.
Asie Mineure	1.29	1.34
Bombay	1.27	1.32
Bulgarie	1.15	1.18
Roumanie	0.81	0.84
Russie	1.16	1.14
Vendée	1.16	1.15

La concordance ainsi observée nous paraît suffisante pour conclure que la méthode de titrage rapide des moutardes peut être utilisée avec profit *dans le cas des farines déshuilées*.

Est-il possible de rapprocher les résultats obtenus, à l'aide de cette méthode, pour une même farine :

- a) non déshuilée, mais après mouture au moulin turc.
- b) déshuilée.

Cette comparaison est faite ci-dessous ; les discordances observées sont relativement minimes. Elles ne permettent pas, cependant, de justifier la méthode Meesemaeker et Boivin, ainsi modifiée, pour les farines, *non déshuilées*, dont on pourrait ainsi connaître le titre *indirectement*.

Origine	Farines			
	non déshuilées		Déshuilées	
	% sénévol	% d'huile	Titre théorique	Titre trouvé
Asie Mineure	0.99	26.8	1.35	1.34
Bulgarie	0.94	24.4	1.24	1.18
Roumanie	0.58	35.6	0.90	0.84
Russie	0.90	31.6	1.31	1.14
Vendée	0.91	28.4	1.27	1.15

Conclusions des Chapitres I et II

1° La forte proportion d'huile que renferment les graines de moutarde nécessite, pour un titrage rigoureux et *régulier* du glucoside, l'utilisation d'une méthode par *distillation*.

2° En effet, pour une farine *non déshuillée*, la méthode récemment proposée par Meesemaeker et Boivin conduit à des erreurs importantes, par défaut, quels que soient le temps et la température de la macération aqueuse. Seule l'extrême division de la farine, réalisée par la mouture des graines au moulin turc, permet d'obtenir des résultats plus comparables.

3° Par contre, pour une farine de moutarde *déshuillée*, finement pulvérisée, la méthode de titrage officielle du sénévol et la méthode rapide de Meesemaeker et Boivin conduisent à des résultats suffisamment voisins pour qu'on puisse, dans la pratique, utiliser celle-ci en vue de contrôles fréquents, ou encore, pour étudier la vitesse de formation du sénévol en fonction du temps.

CHAPITRE III

ETUDE COMPARATIVE DU TITRE DES FARINES DESHUILEES ET NON DESHUILEES

Il paraît logique d'admettre que le déshuilage d'une farine de moutarde conduit, *de façon régulière*, à une farine dont le titre ne dépend que de l'huile extraite et du titre primitif de la graine, et il va sans dire que ce point est de grande importance pour l'industriel.

Or, depuis plusieurs années, nous avons pu être surpris des discordances nettes entre le titre trouvé pour certaines de nos farines déshuilées et leur titre calculé à partir de celui des graines utilisées. Ces divergences étaient peu explicables au premier examen, puisque le titre trouvé pour ces farines déshuilées était *plus élevé* que leur titre calculé, et ceci sans qu'aucun tamisage intermédiaire n'ait été pratiqué.

Voici deux observations-types, prises entre autres semblables :

1. — Graine de Bombay

Non déshuilée....	{	allylsénevol	0.68 %
	{	teneur en huile.....	32.50 %
Déshuilée	{	allylsénevol trouvé...	1.36 %
	{	allylsénevol théorique.	1.00 %
	{	écart observé	36.00 %

2. — Graine de Bombay

Non déshuilée....	{	allylsénevol	0.61 %
	{	teneur en huile.....	40.10 %
Déshuilée	{	allylsénevol trouvé....	1.25 %
	{	allylsénevol théorique.	1.00 %
	{	écart observé	25.00 %

Il est à peine besoin d'insister sur l'importance du mécompte si on veut tenir pour exact le titre *calculé* de la farine déshuillée, et non le titre *trouvé* (1). On est donc conduit à admettre que le titre trouvé pour la graine *non déshuillée* n'est qu'un titre *apparent*, et que son titre réel doit être plutôt déduit du titre de la farine déshuillée.

C'est pour justifier cette opération, inverse de celle qu'il serait normal d'effectuer, que l'étude systématique a été entreprise.

Nous avons opéré, comme précédemment, sur des graines de *Brassica nigra* de six origines distinctes, graines pulvérisées et déshuillées à l'éther, comme il a été déjà dit. L'évaporation du solvant nous a donné la teneur en huile, et le sénévol a été dosé, dans les deux cas, par la méthode du Codex.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I

Origine	% d'allylsénévol		
	Farine non déshuil.	Farine déshuillée	% huile
Asie Mineure	0.95	1.29	26.8
Bulgarie	0.86	1.15	24.4
Roumanie	0.53	0.81	35.6
Russie	0.79	1.16	31.6
Vendée	0.79	1.16	28.4

Le titre trouvé pour la farine déshuillée concorde-t-il avec le titre primitif, déduction faite de l'huile ?

Cette correspondance est établie dans le tableau II.

(1) Certaines farines sont, en effet, vendues avec garantie de titrage (titre supérieur à celui exigé par la pharmacopée).

TABLEAU II

Origine	Farines déshuilées % allylsénevol		Ecart observé
	Théorique	Trouvé	
Asie Mineure	1.29	1.29	0
Bulgarie	1.12	1.15	+ 2.6 %
Roumanie	0.82	0.81	— 1.2 %
Russie	1.22	1.16	5 %
Vendée	1.13	1.16	+ 2.6 %

Il y a donc concordance suffisante, au point de vue industriel, entre le titre théorique et le titre trouvé. Mais il s'agit ici de farines présentant *un même degré de division*.

Les résultats sont-ils indépendants de ce facteur ?

Pour l'établir, nous avons comparé entre eux deux modes distincts de pulvérisation :

mouture au moulin à poivre, et

mouture au moulin turc.

Nous avons seulement dosé le sénevol sur la farine non déshuilée (tableau III).

TABLEAU III

Origine	Farines non déshuilées % d'allylsénevol	
	Moulin à poivre	Moulin turc
Asie Mineure	0.95	0.95
Bulgarie	0.86	0.90
Roumanie	0.53	0.53
Russie	0.79	0.79
Vendée	0.79	0.79

Nous constatons ici que le degré de division est sans influence marquée sur le titre *total* en sénévol des farines non déshuilées, pour les cinq origines étudiées. La variation observée pour la graine de Bulgarie, quoique contrôlée par plusieurs dosages, ne nous paraît pas suffisante pour en faire état.

Etude particulière de la graine de Bombay

Tout différents ont été nos résultats dans le cas d'une graine grosse et élastique, la graine de Bombay. Cette graine, déjà étudiée par de nombreux auteurs, est actuellement à la base de l'importation des graines riches en sinigroside. Il est connu que son titre élevé en sinigroside (0,88 %), et en huile (30 à 40 %) permet de préparer des farines déshuilées pouvant titrer jusqu'à 1,35 % d'allylsénévol. Le titre de la graine de Bombay est de 0,85 % (P. Carles), 0,88 % (A. Garbit). En admettant le taux moyen de 35 % d'huile, on aboutit donc, pour la farine déshuillée, au titre théorique de 1,30 %. Nous avons régulièrement contrôlé, dans notre industrie, que c'était bien le titre moyen trouvé après déshuilage au trichloréthylène.

Or, le titrage par la méthode du Codex, effectué sur cette même farine non déshuillée, nous a souvent conduit au taux de 0,60 à 0,70 % de sénévol. L'explication de ce fait est la suivante :

Pour la graine de Bombay, le titrage du sénévol varie de façon considérable avec le degré de division de la farine.

Nous avons, en effet, pulvérisé cette graine au moulin à poivre, puis au moulin turc, et les résultats ont été :

Pour la mouture au moulin à poivre	0,85 %
Pour la mouture au moulin turc	1,09 %

soit une augmentation de titre de 28 % dans le cas où la graine est écrasée.

Pour un même degré de division, il y a correspondance de titre entre les farines non déshuilées et déshuilées :

Pulvérisation au moulin à poivre	{	Farine non déshuillée..	0,85 %
		Teneur en huile	32.00 %
		Farine déshuillée	1.27 %
		(titre théorique) ..	1.25 %

Mais les divergences sont très accusées si on néglige ce facteur :

Farine	{	A. — Broyage au mortier...	0.66 %
non déshuilée	{	B. — Mouture au moulin turc.	1.09 %
Farine	{	Titres théoriques ...	{ A. 0.97 %
déshuilée	{	Titre trouvé (1)	{ B. 1.60 %
			1.27 %

En vue d'interpréter le phénomène, nous avons recherché quel pouvait être le rôle de l'huile incluse dans la graine. Nos conclusions, sur ce point, sont les suivantes :

1° Les faits observés sont indépendants de la teneur de la graine en huile : la graine de Bombay étudiée contenait 32 % d'huile, et une autre, la graine de Roumanie, 35,6 %.

2° Ils sont indépendants de la nature de l'huile. Nous avons déterminé l'indice de saponification et l'indice de brome (2) des huiles de moutarde précédemment extraites. Les variations notées sont minimes :

Origine de l'huile	Indice de saponification	Indice de brome (expr. en I)
Asie Mineure	176	109
Bombay	178	100
Bulgarie	176	101
Roumanie	179	105
Russie	179	111
Vendée	176	100

(1) Nous regrettons de n'avoir pu contrôler si l'addition de myrosine n'aurait pas rapproché ce titre (1.27), du titre théorique (1.60). Mais, d'après les résultats que nous consignons dans le chapitre V, il paraît difficile de supposer que l'action de la myrosine modifie notablement le titre *total*.

(2) D'après la méthode de Rosenmund et Kuhnén, au sulfate de bromopyridine $C^6H^5N Br^+$, SO^4H^- , en solution acétique. Cette méthode est décrite dans une chronique de L. Debucquet : « Savons glycérine-Acide gras », (*Arch. Méd. et Pharm. Milit.*, 1930, 92, p. 257).

3° Ils sont indépendants de l'acidité de cette huile, acidité qui pourrait, éventuellement, modifier le dédoublement fermentaire :

Origine de l'huile	Acidité exprimée en acide oléique %
Asie Mineure	1.40
Bombay	0.84
Bulgarie	3.27
Roumanie	1.20
Russie	3.27
Vendée	4.45

Les graines de Russie et de Vendée, provenant de lots datant de deux à trois ans, donnent, en effet, des huiles très acides, alors que l'acidité minima correspond à l'huile extraite de la graine de Bombay.

Il ne nous est donc pas possible d'interpréter les faits que nous avons observés.

CHAPITRE IV

RECHERCHES SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'ALLYLSENEVOL

Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, il paraît important d'étudier, pour une poudre de moutarde, non seulement le titre total de sinigroside, mais encore la vitesse suivant laquelle ce glucoside fixe une molécule d'eau et libère l'allylsénevol sous l'influence de la myrosine. On peut présumer que cette vitesse de formation du sénevol révulsif peut varier notablement d'une farine à l'autre, car, toutes choses étant égales, cette vitesse est essentiellement sous la dépendance :

- 1° de la concentration en sinigroside ;
- 2° de la concentration en myrosine.

Il est en effet connu, à la suite des travaux remarquables de Victor Henri, que la loi des masses, formulée en 1864 par Guldberg et Waage, régit dans leur ensemble les réactions fermentaires. M. Mousseron (32) a d'ailleurs montré récemment que la réaction d'hydrolyse du sinigroside était bien du type monomoléculaire et irréversible, du moins pour de faibles concentrations en glucoside. Cet auteur l'a établi à l'aide de dosages de sénevol effectués en fonction du temps de macération aqueuse (15', 30', 45' etc...), en utilisant du sinigroside pur et de la myrosine préparée à partir de la moutarde blanche (1). Nous n'avons cependant trouvé dans la littérature

(1) A cet effet, M. Mousseron a mis au point une méthode spéciale de microdosage de l'allylsénevol.

aucune étude systématique sur la vitesse de formation de l'allylsénevol à partir des poudres de moutarde. C'est pourquoi nous avons recherché quelles seraient les variations apportées à cette vitesse, lorsqu'on modifie les facteurs suivants :

- 1° Le degré de division ;
- 2° Le taux de déshuilage ;
- 3° Le procédé de déshuilage.

L'étude a été poursuivie sur des poudres *déshuilées*. Le dosage du sénevol libéré en fonction du temps a donc pu être effectué par la méthode de Meesemaeker et Boivin. On sait que, dans ce cas, la myrosine est inhibée de façon immédiate par l'ammoniaque concentrée.

I. — Influence du degré de division

On a soumis au tamisage deux farines déshuilées, l'une à l'éther de pétrole, l'autre au trichloréthylène. Le dégagement du sénevol a été étudié avant et après passage au tamis n° 50 (1).

A. — Farine déshuillée à l'éther de pétrole :

Temps de macération	% de sénevol libéré	
	Farine non tamisée	Farine tamisée
3'	0.74	0.84
6'	0.74	1.09
9'	0.78	1.15
12'	0.81	1.19
15'	0.83	1.19
18'	0.85	1.19
30'	1.05	1.16

(1) Le tamis n° 50 dont il est fait mention, à plusieurs reprises, au cours de nos essais, est un tamis « du commerce » correspondant à l'ancienne désignation du Codex (50 mailles par 27 millimètres).

B. — *Farine déshuilée au trichloréthylène :*

Temps de macération	% de sénevol libéré	
	Farine non tamisée	Farine tamisée
3'	0.40	0.86
6'	0.64	1.11
9'	0.83	1.14
12'	0.93	1.17
15'	1.02	1.17
18'	1.07	1.16

En résumé, pendant les premières minutes de macération, le taux de sénevol libéré peut augmenter de 50 %, par simple tamisage de la farine. Il est à remarquer que ce tamisage n'enrichit cependant que de 10 % environ, la farine, en sénevol *total* (1).

II. — Influence du taux de déshuilage

Temps de macération	Farine non criblée, déshuilage variable % de sénevol libéré		
	6.80 % d'huile	3.20 % d'huile	1.40 % d'huile
3'	0.43	0.74	0.81
6'	0.73	0.74	0.84
9'	0.75	0.78	0.87
12'	0.78	0.81	0.94
15'	0.78	0.83	0.97

(1) Cette augmentation du titre en sénevol ne correspond pas au « refus » pour le tamis utilisé, car celui-ci retient, outre les débris de coques, une poudre grossière qui dégage une quantité notable de sénevol.

Ces résultats paraissent bien établir que l'huile, ou certains composés solubles dans les solvants organiques, inhibent la réaction de dédoublement du sinigroside, d'où la nécessité d'utiliser, industriellement, un solvant qui permette un déshuilage aussi parfait que possible et, cela va sans dire, avec un minimum d'épuisements.

III. — Influence du procédé de déshuilage

Il est permis de supposer, *a priori*, que la myrosine, peut être *inhibée* ou même *détruite* par certains solvants organiques utilisés ou utilisables en vue du déshuilage. Il serait évidemment absurde, pour le démontrer, d'épuiser, par exemple, au trichloréthylène pur (exempt de Cl ionisé), dans l'appareil de Kumagawa-Suto, une farine de moutarde très active. Si dans ces conditions la myrosine est entièrement détruite, ce n'est qu'en raison de la température du déshuilage, car le trichloréthylène bout à 86-87°. Une destruction aussi complète du ferment se produit si on substitue au trichloréthylène le benzène (point d'ébullition 80°). La constitution chimique du solvant ne peut donc être mise en jeu, tout au moins dans le cas d'épuisements répétés.

Il n'existe aucune mention, dans la littérature, d'une atténuation et, *a fortiori*, d'une destruction due à l'action directe de certains solvants organiques de déshuilage. Le fait a un grand intérêt industriel, car certains solvants ininflammables — type trichloréthylène — sont aujourd'hui préférés à d'autres dits « légers » — type gazoline.

Mousseron a signalé dans un travail antérieur que le déshuilage au trichloréthylène et au tétrachloroéthane conduisait à des farines très actives. Il mentionne cependant, mais sans apporter aucun chiffre, que le *perchloréthylène* a une action annihilante vis-à-vis de la myrosine. Nous avons nous-mêmes formulé, dans un travail antérieur (1), la conclusion que le trichloréthylène était le solvant industriel de choix pour le déshuilage des moutardes.

A cet effet, nous avons soumis un même lot de farine non déshuillée à l'extraction par deux types de solvants :

(1) A. Garbit. *Bull. Cooper*, avril 1931.

Farine A : déshuilée par l'éther de pétrole rectifié, bouillant à 50°, puis essorée et séchée à 50-55°, pendant une heure.

Farine B : déshuilée par le trichloréthylène maintenu à la température de 50-55° (1), puis essorée et séchée à 50-55°, pendant une heure.

Nous avons étudié, comme précédemment, la vitesse de formation du sénevol pour ces deux farines. Les résultats ont été les suivants :

I. — *Farines non tamisées*

Temps de macération	% de sénevol libéré	
	Farine A	Farine B
3'	0.74	0.81
6'	0.74	0.84
9'	0.78	0.87
12'	0.81	0.94
15'	0.83	0.99
18'	0.85	1.03

(1) C'est-à-dire nettement inférieure à la température d'ébullition du trichloréthylène (87°). Ces déshuilages ont été effectués par simple contact, pendant quelques minutes, entre la farine et un excès du solvant. Nous avons utilisé un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après essorage, l'opération est renouvelée à cinq reprises successives.

II. — Farines tamisées (tamis N° 50)

Temps de macération	% de sénévol libéré	
	Farine A	Farine B
3'	0.84	0.88
6'	1.09	1.06
9'	1.15	1.15
12'	1.19	1.15
15'	1.19	1.16
18'	1.19	1.16

Il n'existe donc aucune différence nette entre les deux farines traitées, dans des conditions identiques, l'une par l'éther de pétrole, l'autre par le trichloréthylène. Les différences notées sont au contraire en faveur de ce dernier solvant.

Bien plus, le trichloréthylène est supérieur à la gazoline, pour les raisons suivantes :

1° *Il assure un déshuilage rapide.*

Une même farine renferme encore, après quatre épuisements à la gazoline bouillante ou au trichloréthylène (à 50° env.) les taux suivants d'huile :

Pour la gazoline : 6.80 %.

Pour le trichloréthylène : 3.20 %.

2° *La vitesse du déshuilage diminue le temps d'extraction et de chauffage.*

Comme nous l'avons déjà signalé, ce facteur est important.

3° *Le déshuilage plus profond conduit à une farine plus active* (indépendamment du titre total en sénévol).

On voit ainsi que le choix du trichloréthylène s'impose pour le déshuilage des farines de moutarde (1). Tout revient à effectuer

(1) Dans un mémoire de parution toute récente (*Bull. Sc. Pharm.*, décembre 1931), MM. A. Juillet et A. Bassouls formulent une conclusion identique, dont voici les termes :

« Le trichlorure d'éthylène est bien l'excellent agent de déshuilage indiqué » par M. Garbit ; il suffit d'abaisser le point d'ébullition à 45°-50° par un vide

cette opération, industriellement, à une température voisine de 50-55°. Or l'outillage industriel dont on dispose permet de réaliser des extractions et une récupération finale du solvant qui satisfont entièrement à cette condition.

C'est ainsi que si l'on compare une farine déshuilée industriellement au trichloréthylène et une farine déshuilée au laboratoire par ce même solvant, on obtient des résultats tout à fait comparables :

Temps de macération	% de sénevol libéré (farines tamisées)	
	Déshuilage laboratoire	Déshuilage industriel
3'	0.88	0.86
6'	1.06	1.11
9'	1.15	1.14
12'	1.15	1.17
15'	1.16	1.17
18'	1.16	1.17

Il est à remarquer que, dans le cas envisagé, la farine libère en 3 minutes un taux de sénevol déjà supérieur à celui exigé par la pharmacopée, et qu'il reste une marge *dans le rapport de 1 à 20* entre ce temps et la macération aqueuse de *1 heure* prescrite par le Codex.

« partiel dans les appareils utilisés ou, si on opère à la pression normale, de
 « ne pas dépasser la température de 45°-50°, pour obtenir, et dans des condi-
 « tions de sécurité technique absolue, des farines de moutarde dégraissées abso-
 « lument parfaites ».

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA MYROSINE ET DE CERTAINS SELS ALCALINS SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'ALLYLSENEVOL

Comme on l'a vu précédemment, l'hydrolyse du sinigroside par la myrosine est régie par la loi d'action de masses. Mais, d'après M. Mousseron, [32], auquel on doit d'importantes recherches sur ce sujet, l'hydrolyse n'est totale que pour une faible concentration en glucoside. C'est le cas de 0 g. 200 de sinigroside pur, pour 100 cm³ d'eau, ce qui correspond sensiblement à 5 grammes de poudre de moutarde pour 100 cm³ d'eau.

Tout différents sont les résultats obtenus pour une forte concentration en glucoside. Soit, par exemple, le cas de 1 g. de sinigroside pour 100 cm³ d'eau (c'est-à-dire environ 5 g. de poudre de moutarde pour 20 cm³ d'eau). Après hydrolyse biochimique de 2 heures à 20°, Mousseron a noté que 61 mg. de sénévol ont été formés au lieu de 238 mg. 5, quantité théorique. Le liquide est alors nettement acide. Si on neutralise le liquide par addition convenable de soude décinnormale et si on ajoute, en surplus, 200 mg. de sinigroside, il ne se forme plus de sénévol. Mousseron en conclut *que la myrosine a été annihilée par le bisulfate de potassium formé lors de cette hydrolyse en milieu relativement concentré.*

C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étudier l'action :

- 1° De la myrosine ;
- 2° De certains sels alcalins ;

sur la vitesse de formation de l'allylsénevol à partir des poudres de moutarde *déshuillées*. Nos recherches ont été poursuivies de la façon suivante :

a) Macérations en milieu dilué : macération de 5 g. de farine de moutarde tamisée (n° 50) ou non, dans 100 cm³ d'eau, en présence de certains sels neutralisants ou alcalins.

- a)* Sels insolubles : carbonate de calcium
hydrocarbonate de magnésium

- b)* Sel soluble : bicarbonate de sodium.

B. — Macérations en milieu concentré (1) : macération de 5 g. de farine de moutarde, tamisée (n° 50) ou non, dans 10 cm³ d'eau, en présence de neutralisants :

- a)* Insoluble : hydrocarbonate de magnésium.
- b)* Solubles : bicarbonate de sodium.
phosphate disodique.

Dans tous les cas, le sénevol formé a été dosé, après des temps variables de macération : 1', 2', 3' etc., par la méthode de Meese-maecker et Boivin.

(1) Cette macération en milieu concentré nous paraît réaliser de plus près les conditions d'emploi des farines de moutarde.

I. — Influence de la myrosine

La myrosine a été introduite, à des taux différents, dans le liquide de macération, sous forme de poudre très finement blutée de moutarde blanche non déshuilée.

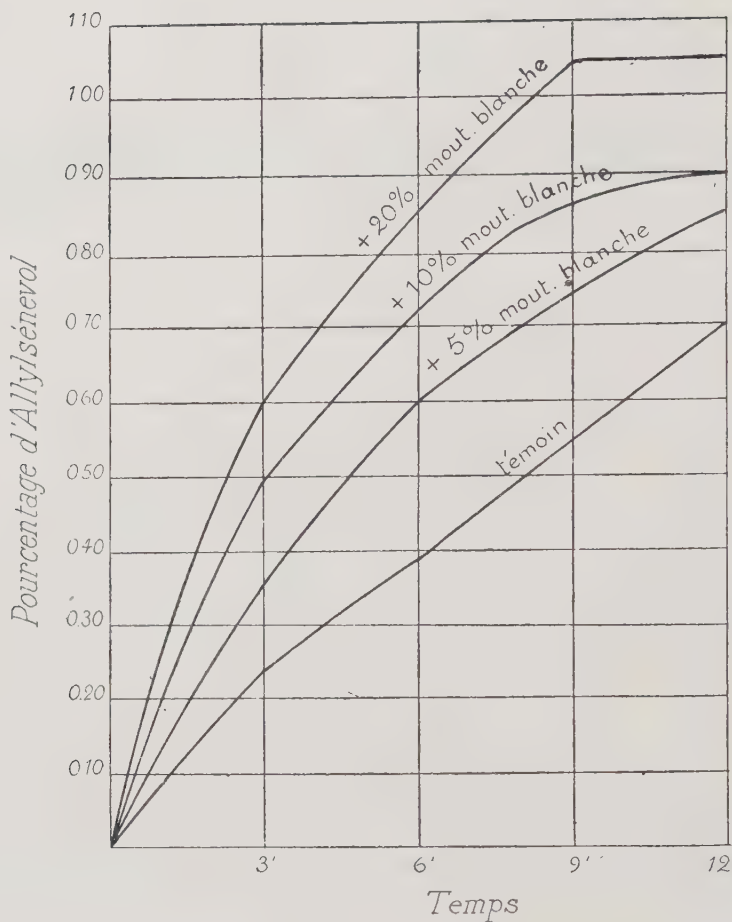
A. — MILIEUX DILUÉS

Les résultats ont été les suivants :

Pourcentage d'allylsénevol formé

Temps de macération	Pourcentage de moutarde blanche surajoutée			
	0 ‰ (témoin)	5 ‰	10 ‰	20 ‰
3'	0.23	0.36	0.49	0.60
6'	0.38	0.60	0.72	0.85
9'	0.55	0.74	0.87	1.05
12'	0.70	0.86	0.90	1.05
1 heure	1.05	1.05	1.05	1.05

Nous avons résumé les résultats de ce tableau pour les 12 premières minutes, dans la courbe n° 1 ci-dessous.



Courbe 1

Dégagement de l'allylsénol, en fonction du temps pour une farine de moutarde déshuillée, additionnée de poudre de moutarde blanche (macération en milieu dilué).

Comme on pouvait le prévoir, l'addition de moutarde blanche accélère la vitesse d'hydrolyse du sinigroside, mais il est intéressant de constater que cette accélération est très importante pour des quantités relativement minimales (10 p. 100) de moutarde blanche. Par contre, aucune modification n'est apportée au titre total de la poudre de moutarde noire.

Nous avons calculé ci-après les pourcentages d'accélération due à la moutarde blanche :

Accélération après des temps de :

‰ de moutarde blanche	3'	6'	9'	12'	60'
5 ‰	56 ‰	32 ‰	34 ‰	23 ‰	0
10 ‰	113 ‰	90 ‰	60 ‰	30 ‰	0
20 ‰	160 ‰	124 ‰	90 ‰	43 ‰	0

On peut noter, en passant, que la loi d'action de masses est vérifiée de façon inopinée par les résultats obtenus après 3' de macération. En effet, à une augmentation constante de la quantité de moutarde blanche (c'est-à-dire de myrosine) correspond une augmentation assez constante du sénevol formé :

Après 3'	0 % de moutarde blanche :	0.23	
	5 %	»	: 0.36 différence = 0.13
	10 %	»	: 0.49 différence = 0.13
	20 %	»	: 0.60 différence = 0.11

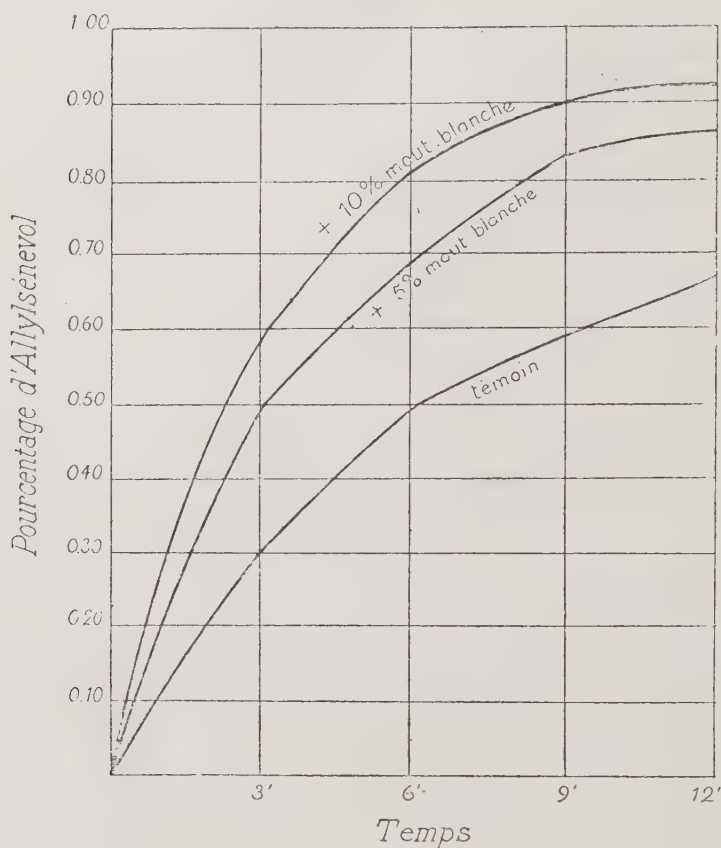
B. — MILIEUX CONCENTRÉS

Les résultats obtenus ont été comparables aux précédents.

Pourcentage d'allylsénevol

Temps de macération	Pourcentage de farine de moutarde blanche		
	0 ‰ (témoin)	5 ‰	10 ‰
3'	0 30	0.49	0.58
6'	0.49	0 68	0.81
9'	0 58	0 83	0.90
12'	0 67	0 86	0 92

Ces résultats sont consignés dans la courbe n° 2.



Courbe 2

Dégagement de l'allylsénevol, en fonction du temps, pour une farine de moutarde déshuillée, additionnée de poudre de moutarde blanche (macération en milieu concentré).

L'accélération observée dans les deux cas justifierait, dans une certaine mesure, la prescription qui figure à la pharmacopée belge de 1906 et d'après laquelle la farine de moutarde est un mélange de trois parties de farine de moutarde noire et d'une partie de farine de moutarde blanche (1). Notons, cependant, que nous n'avons observé que des variations dans la *vitesse* de formation du sénevol et non des modifications appréciables du titre total.

(1) Cette prescription a été supprimée dans l'édition 1930 de la Pharmacopée belge.

II. — Influence de quelques sels alcalins

A. — MILIEUX DILUÉS

Essai I : Neutralisant : $\text{CO}^3 \text{Ca}$.
Farine tamisée (N° 50).

Temps de macération	Pourcentage d'Allylsénevol (en g.)		
	Farine témoin	+ 1 % $\text{CO}^3 \text{Ca}$	+ 2 % $\text{CO}^3 \text{Ca}$
1'	0.33	0.34	0.25
2'	0.56	0.55	0.45
3'	0.72	0.76	0.66
6'	1.05	1.13	0.94
9'	1.31	1.39	1.15

Le carbonate de calcium ne modifie pas sensiblement la marche de la réaction. Il peut même la retarder légèrement.

Essai II : Neutralisant : Hydrocarbonate de magnésium.
Farine tamisée (N° 50).

Temps de macération	Pourcentage d'Allylsénevol (en g.)	
	Farine témoin	5 % Carb. Mg
1'	0.33	0.31
2'	0.56	0.56
3'	0.72	0.70
6'	1.05	1.—
9'	1.31	1.15

L'hydrocarbonate de magnésium ne modifie pas, dans le sens cherché, la marche de la réaction. Il la retarde même sensiblement.

Essai III : Neutralisant : $\text{CO}^3 \text{HNa}$.
Farine tamisée (N° 50).

Temps de macération	Pourcentage d'Allylsénevol (en g.)					
	Farine témoin	+ 0 5 % $\text{CO}^3 \text{HNa}$	+ 1 %	+ 2 %	+ 5 %	+ 10 %
1'	0 33	0.28	0.28	0 31	0.29	0.27
2'	0.56	0.45	0.49	0.53	0.51	0.54
3'	0.72	0.60	0.62	0 72	0.72	0.72
5'	0 94	—	—	—	—	1.12
6'	1 05	—	1 01	1.13	—	—
9'	1.31	—	1.12	1.35	—	—
10'	1.30	—	—	—	—	1 39
15'	1.39	—	—	—	—	1.35

D'après ce dernier essai, on voit que l'addition de bicarbonate de sodium à la poudre de moutarde peut accélérer la réaction d'hydrolyse après 5 minutes de macération, mais les différences sont peu accusées. On doit en conclure qu'en milieu dilué la présence de neutralisants ne modifie pas de façon appréciable la vitesse de dégagement du sénevol. Tout au plus voit-on s'amorcer, pour le bicarbonate de sodium une accélération qui sera des plus nettes en milieu concentré.

II. — Milieux concentrés

Essai I : Neutralisant : hydrocarbonate de magnésium.
Farine non tamisée.

Temps de macération	Pourcentage d'Allylsénevol	
	Farine témoin	+ 1 % Hydrocarb. Mg.
1'	0.29	0.32
2'	0.45	0.51
3'	0.57	0.67
6'	0.81	0.94
9'	0.98	1.19
12'	1.02	1.19

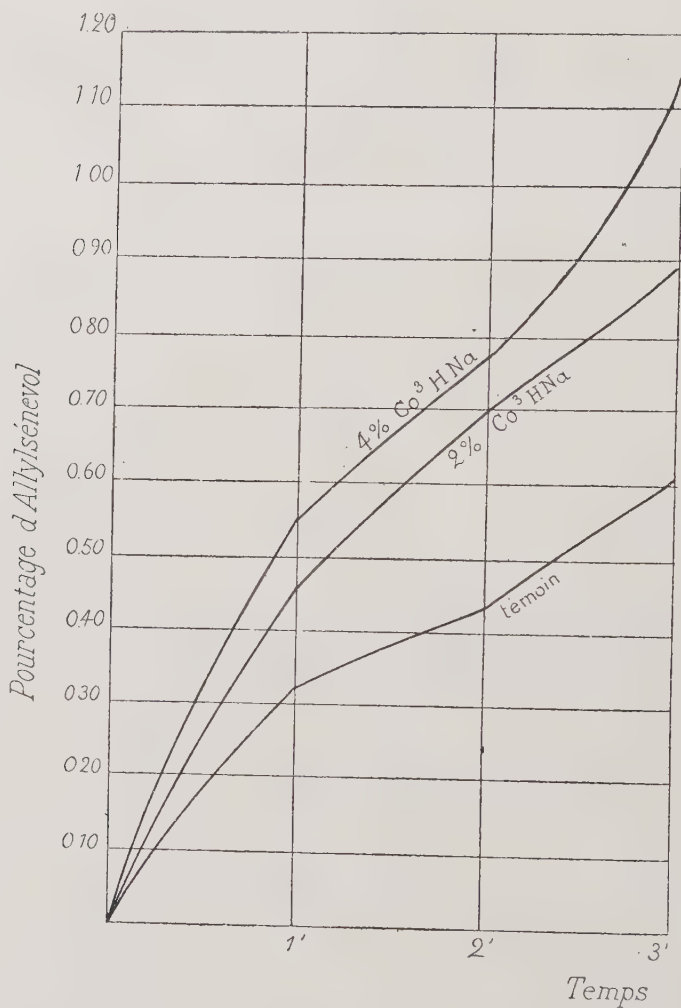
De même qu'en milieu dilué, l'hydrocarbonate de magnésium n'apporte pas de modification importante quant à la vitesse de formation du sénevol. Remarquons seulement qu'une légère accélération est observée.

Essai II : Neutralisant $\text{CO}^3 \text{H Na}$.
Farine tamisée (N° 50).

Temps de macération	Pourcentage de Senévol						
	Farine témoin	+ 0.5 % $\text{CO}^3 \text{HNa}$	+ 1 %	+ 2 %	+ 4 %	+ 6 %	+ 8 %
1'	0.32	0.37	0.37	0.47	0.55	0.46	0.45
2'	0.43	0.57	0.57	0.70	0.77	0.72	0.70
3'	0.61	0.75	0.77	0.89	1.16	0.98	0.83

On observe ici une accélération nette de la vitesse d'hydrolyse du sinigroside, en présence de 1 à 8 % de $\text{CO}^3 \text{HNa}$, avec un optimum pour 4 %. Nous avons réuni dans la courbe n° 3 ci-dessous le

graphique du dégagement obtenu, par addition de 2 et 4 % de CO^3HNa ainsi que celui de la farine témoin.



Courbe 3

Dégagement de l'allylsénevol, en fonction du temps, pour une farine de moutarde additionnée de bicarbonate de sodium (macération en milieu concentré).

Le calcul du pourcentage d'accélération pour le dégagement du sénevol conduit aux chiffres ci-après :

°/o de $\text{CO}^3\text{H Na}$	Accélération après un temps de :		
	1'	2'	3'
0.5	16 °/o	33 °/o	23 °/o
1	16 °/o	33 °/o	26 °/o
2	50 °/o	63 °/o	46 °/o
4	72 °/o	80 °/o	90 °/o
6	44 °/o	67 °/o	64 °/o
8	40 °/o	63 °/o	36 °/o

L'addition de 4 % de CO^3HNa double sensiblement le taux de sénevol formé en 3 minutes. Rappelons que des différences de cet ordre ne peuvent pas être obtenues, dans les limites habituelles, par la pulvérisation fine des poudres ou leur teneur élevée en glucoside, d'après l'origine des graines. Ces résultats confirment donc que le bisulfate de potassium formé lors de l'hydrolyse du sinigroside inhibe partiellement la réaction fermentaire. L'effet inhibiteur disparaît lors de l'addition d'un sel alcalin tel que le bicarbonate de sodium. On peut encore utiliser, pour le même effet, du phosphate disodique.

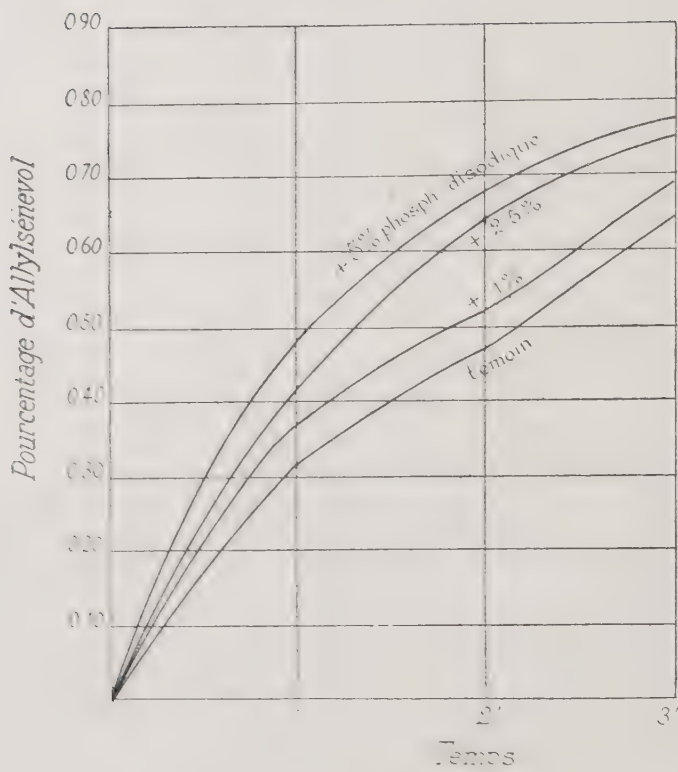
Nous avons obtenu, dans ce cas, des résultats analogues :

Essai III : Neutralisant : $\text{PO}^4\text{H Na}^2$, 12 H^2O .

Farine tamisée (N° 50).

Temps de macération	Pourcentage de Sénevol				
	Farine témoin	+ 1 °/o phosphate	+ 2.5 °/o	+ 5 °/o	+ 10 °/o
1'	0.32	0.37	0.41	0.48	—
2'	0.47	0.52	0.61	0.67	—
3'	0.64	0.68	0.75	0.77	0.77

Ces résultats sont résumés ci-dessous dans le graphique N° 4.



Courbe 4

Dégagement de l'allylsénol, en fonction du temps pour une farine de moutarde additionnée de quantités croissantes de phosphate disodique sec (macération en milieu concentré).

Par l'addition de 5 à 10 % de phosphate disodique cristallisé, on accélère de 50 %, dès la première minute, la formation du sénol.

L'ensemble de ces données nous semble susceptible de conclusions éventuelles dans le domaine pratique d'utilisation des moutardes.

CONCLUSIONS

Dans la *Première Partie* de ce travail sur les poudres de moutarde déshuilées et non déshuilées, nous avons rappelé de façon très sommaire les différentes méthodes de dosage de l'allylsénevol et fait un exposé rapide des principales variétés commerciales de la moutarde noire. A la faveur de cet exposé, nous avons donné les titres moyens des graines, de diverses origines géographiques, dont l'industrie pharmaceutique dispose actuellement sur le marché français.

Dans la *Deuxième Partie*, nous exposons nos recherches qui ont eu pour buts :

1° de comparer à la méthode officielle une méthode de titrage rapide des moutardes, ne comportant pas de distillation ;

2° de comparer le titre en sinigroside des farines non déshuilées et déshuilées à l'aide de solvants organiques ;

3° d'étudier la vitesse de formation du sénevol en fonction du temps de macération, du degré de division de la farine, du taux et du procédé de déshuilage ;

4° de mesurer l'accélération apportée à la vitesse d'hydrolyse du sinigroside, lorsque la poudre de moutarde noire est additionnée de poudre de moutarde blanche ou de certains sels alcalins.

Nos résultats nous permettent de formuler, sur ces différents points, les conclusions suivantes :

I. — La forte proportion d'huile que renferment les graines de moutarde nécessite bien, pour un titrage rigoureux et régulier du sinigroside, l'utilisation d'une méthode par distillation. En effet, pour une farine *non déshuillée*, la méthode rapide proposée en 1930 par Meesemaecker et Boivin conduit à des erreurs importantes par

défaut, quels que soient le temps et la température de la macération aqueuse. Seule l'extrême division de la farine, réalisée par la mouture des graines au moulin ture, permet d'obtenir des résultats plus comparables.

Par contre, pour une farine *déshuillée*, finement pulvérisée, la méthode officielle et la méthode rapide de Meesemaecker et Boivin conduisent à des résultats suffisamment voisins pour qu'on puisse, dans la pratique, utiliser celle-ci en vue de contrôles fréquents, ou encore pour préciser la vitesse d'hydrolyse du sinigroside.

II. — Si on compare, pour une même graine, le titre de la farine non déshuillée à celui de la farine déshuillée, en utilisant la méthode officielle, on note une concordance à peu près parfaite, pour la farine déshuillée, entre le titre trouvé et le titre théorique, calculé à partir de la farine primitive dont on connaît la teneur en huile. Mais une graine particulière, celle de Bombay, échappe à cette règle générale, car le titre *trouvé* pour la farine déshuillée dépasse souvent de 25 à 36 % le titre *calculé* à partir de la même farine non déshuillée. Ceci tient à ce qu'on commet une erreur importante, par défaut, lorsqu'on titre cette farine, avant le déshuilage, sans prendre soin de réaliser un véritable écrasement des graines, à l'aide d'une mouture au moulin ture. Le titre de la graine peut passer, dans ces conditions, de 0.85 % à 1.09 %. Ceci explique qu'il est généralement difficile de noter une concordance suffisante, après le déshuilage, entre le titre calculé et le titre réel de la poudre de moutarde de Bombay.

III. — L'étude de la vitesse de formation de l'allylsénevol à partir d'une farine déshuillée nous montre que cette vitesse varie notablement avec le degré de division de la farine et le taux de son déshuilage. Par contre, cette vitesse reste indépendante du type de solvant utilisé, à une température convenable, en vue du déshuilage. L'hydrolyse du sinigroside est sensiblement aussi rapide pour une farine déshuillée soit à l'éther de pétrole, soit au trichloréthylène, à la température de 50-55°.

IV. — On peut accélérer, de façon très importante, la vitesse de formation de l'allylsénevol, en additionnant la farine de moutarde noire soit d'une certaine quantité de moutarde blanche (5 à 10 %), soit d'une quantité minime de bicarbonate de sodium ou de phosphate disodique. Le temps de macération nécessaire pour libérer une

même quantité d'allylsénevol peut être ainsi réduit de moitié. Dans le cas des sels alcalins, on peut supposer que l'accélération est due à la neutralisation rapide du sulfate acide de potassium formé par le dédoublement fermentaire du sinigroside.

L'ensemble de ces recherches nous a permis de vérifier que la qualité d'une farine de moutarde noire n'est pas seulement liée à son titre total en glucoside sulfuré, mais encore à la vitesse suivant laquelle s'hydrolyse ce glucoside au contact de l'eau. Nous croyons devoir ajouter à la notion classique de farines « riches » et de farines « pauvres », celle de farines « rapides » et de farines « lentes ».

Ce point de vue est sans doute susceptible de déductions utiles dans le domaine de l'industrie pharmaceutique spécialisée.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. ASTRUC et M. MOUSSERON. — Sur la formation et le dosage de l'isosulfocyanate d'allyle dans la farine de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [8°], 1927, 5, p. 313).
- [2] G. BENASSAYAG. — Farine de moutarde et farine de lin déshuilées. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1927, 34, p. 488). (*Thèse pour le doctorat de l'Université de Paris, pharmacie*, 1928).
- [3] P. BIRKENWALD. — Beiträge zur Chemie der Aetherischen Senföls. (*Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1930, 29, p. 736).
- [4] R. BOIVIN. — Recherches sur la formation et le dosage de l'essence sulfurée dans la moutarde noire et dans l'alliaire officinale. (*Thèse pour le Doctorat de l'Université de Paris, Pharmacie*, 1928).
- [5] A. BOUTRON. — Sur l'essai de la farine de moutarde. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1912, 19, p. 385).
- [6] M. BOUTRON et E. FREMY. — Recherches sur les semences de moutarde noire et blanche. (*C. R. Ac. Sc.*, 1839, 9, p. 817). Nouvel examen des semences de moutarde noire et blanche (*Journ. Pharm. Chim.* [2°], 1840, 26, p. 48).
- [7] M. BOUTRON et ROBIQUET. — Sur la semence de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [2°], 1831, 17, p. 279).
- [8] Ch. BRIOUX. — Dosage de l'essence de moutarde dans les tourteaux des crucifères et dans la farine de moutarde, (*Ann. Chim. Analyt.* 1912, 17, p. 3).
- [9] A. BUSSY. — Sur la formation de l'huile essentielle de moutarde.. (*Journ. Pharm. Chim.* [2°], 1840, 26, p. 39). (*C. R. Ac. Sc.*, 1839, 9, p. 810).
- [10] P. CARLES. — Sur la farine de moutarde officinale. (*Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 1896, 36, p. 151). (*Journ. Pharm. Chim.* [6°], 1896, 4, p. 76). — Essai de la farine de moutarde (*Journ. Pharm. Chim.* [7°], 1913, 7, p. 438). — La farine de moutarde du commerce. (*Journ. Pharm. Chim.* [7°], 1913, 7, p. 535).
- [11] DENIGES. — Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide cyanhydrique et de l'eau distillée de laurier-cerise ; méthodes générales pour le dosage volumétrique de l'argent sous une forme quelconque. (*Journ. Pharm. Chim.* [5°], 1894, 29, pp. 10 et 64).

- [12] E. et K. DIETERICH. — Semen sinapis. (*Helferben Annalen*, 1886, p. 223 ; 1896, p. 222 ; 1900, p. 182). — Zur Werthbestimmung des Senfsamens und der Senfspräparate. (*Pharm. Zeit.*, 1900, 45, p. 767).
- [13] V. DIRKS. — Ueber das Vorkommen der Myronsaure und die Bestimmung des daraus gebildeten Senföls in den Samen der Cruciferen und in den Delkuchen. (*Die Landwirthschaftlichen Versuchstationen*, 1888, 35, p. 209).
- [14] A. DOMERGUE. — Titrage de la farine de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* 7^e, 1911, 4, p. 494).
- [15] W. DULIÈRE. — Essence de moutarde. (*Journ. Pharm.*, Anvers, 1907, 63, p. 877).
- [16] J. FAURÉ. — Sur la moutarde noire et sur l'emploi d'un révulsif externe. (*Journ. Pharm. Chim.* [2^e], 1831, 17, pp. 299 et 643).
- [17] O. FÖRSTER. — Bestimmung des Senfölgelhaltes in Cruciferen-Samen. (*Die Landwirthschaftlichen Versuchstationen*, 1888, 35, p. 209).
- [18] J. GADAMER. — Bestandteile des Senfsamens. (*Arch. der Pharm.*, 1897, 235, p. 58). — Senföl und Senfspiritus. (*Arch. der Pharm.*, 1899, 237, pp. 110 et 374).
- [19] GUIBOUT. — Réclamation au sujet de la non préexistence de l'huile volatile dans la graine de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [2^e], 1831, 17, p. 360).
- [20] L. GUIGNARD. — Sur la localisation du principe actif des crucifères. (*C. R. Ac. Sc.*, 1890, 111, pp. 249 et 920).
- [21] C. HARTWITCH et H. VUILLEMIN. — Beiträge zur Kenntniss der Senfsamen. (*Apoth. Zeit.*, 1905, 20, p. 162).
- [22] H. IMBERT et A. JUILLET. — Sur les farines de moutarde noire. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1913, 20, p. 385).
- [23] G. JÖRGENSEN. — Ueber einige Adsorptionerscheiningen. (*Chem. Zentrallbl*, 1908, 2, p. 1358).
- [24] A. JUILLET et A. BASSOULS. — A propos du déshuilage des farines de moutarde noire. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1931, 38, p. 681).
- [25] H. KUNZ-KRAUSE. — Sur les causes et sur la composition du précipité insoluble se formant dans l'essence de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [7^e], 1921, 21, p. 269).
- [26] LENORMAND. — Procédé du Codex pour le titrage de la farine de moutarde. (*Répertoire de Pharmacie* [3^e], 1911, 23, p. 493).
- [27] E. LUCE et A. DOUCET. — Etude de la méthode de dosage de l'allylsénevol dans la farine de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [7^e], 1922, 25, p. 458).
- [28] MARGUERIT. — Sur le dosage et la teneur en allylsénevol des farines de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [7^e], 1913 7, p. 547). (*Thèse pour le Doctorat de l'Université de Lille, pharmacie*, 1913).

- [29] R. MEESEMAECKER et J. BOIVIN. — Nouveau procédé de dosage de l'allylsénevol dans la poudre de moutarde noire. (*Journ. Pharm. Chim.* [8^e], 1930, 11, p. 478).
- [30] MORVILLEZ et MEESEMAECKER. — Le procédé iodométrique de dosage de la thiosinamine. (*Journ. Pharm. Chim.* [7^e], 1923, 28, p. 442).
- [31] MORVILLEZ et MEESEMAECKER. — Nouveau procédé de dosage de l'allylsénevol et étude comparée des divers procédés utilisés. (*Journ. Pharm. Chim.* [7^e], 1924, 30, p. 236).
- [32] M. MOUSSERON. — Recherches chimiques et physicochimiques et pharmaceutiques sur *Brassica nigra* et son essence. (*Thèse pour le Doctorat de l'Université de Montpellier*, pharmacie, 1927).
- [33] M. PASSON. — Verfahren zur Bestimmung von Senföl in Futterkuchen. (*Ztschr. f. angew. Chem.*, 1896, 9, p. 422).
- [34] H. PENAU. — Sur le dosage en allylsénevol des préparations de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [7^e], 1912, 6, p. 160).
- [35] Em. PERROT. — Farine de moutarde pour l'usage pharmaceutique. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1927, 34, pp. 257-263).
- [36] D. RAQUET. — Dosage de l'allylsénevol dans la farine de moutarde. (*Répertoire de Pharmacie* [3^e], 1912, 24, p. 145).
- [37] R. RENVERSADE. — Moutardes, colzas et navettes. (*Thèse pour le Doctorat de l'Université de Lyon*, pharmacie, 1913).
- [38] P. ROESER. — Sur le dosage de l'essence de moutarde. (*Journ. Pharm. Chim.* [6^e], 1902, 15, p. 361).
- [39] L. SAUVAITRE. — Sur la farine de moutarde pharmaceutique. (*Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 1927, p. 94).
- [40] SCHLICHT. — Zur Bestimmung des Senföls in Senfsamen. (*Pharm. Zeit.*, 1903, 48, p. 184).
- [41] THIBIERGE. — Examen analytique de la graine de moutarde noire. (*Journ. Pharm. Chim.* [2^e], 1819, 5, p. 439).
- [42] A. VUILLEMIN. — Senföl-Bestimmung. (*Schweiz Wochenschr. f. Chem. und Pharm.*, 1904, 42, p. 141).

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
GORIS.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
Paul GUERIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	5
INTRODUCTION	10
PREMIERE PARTIE :	
Chapitre I. — Les méthodes de dosage de l'allylsénevol	13
Chapitre II. — Les variétés commerciales de moutarde noire ..	23
DEUXIEME PARTIE. — <i>Recherches personnelles :</i>	
Chapitre I. — Etude du titrage rapide des poudres de moutarde non déshuilées	31
Chapitre II. — Etude du titrage rapide des poudres de moutarde déshuilées	42
Chapitre III. — Etude comparative du titre des farines déshuilées et non déshuilées	46
Chapitre IV. — Recherches sur la vitesse de formation de l'allylsénevol dans les poudres déshuilées	52
Chapitre V. — Influence de la myrosine et de certains sels alcalins sur la vitesse de formation de l'allylsénevol	59
CONCLUSIONS	71
BIBLIOGRAPHIE	75

